

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності _____ *153 «Мікро- та наносистемна техніка»*

(код і назва)

на тему: Органо-неорганічні гібриди на основі меланіну

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-91мп

Мадан Роман Григорович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник доцент, кандидат технічних наук Верцанова О.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю

к.ф-м.н., доц. Свечніков Г.С.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент доц., к.т.н. Іванько К.О.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань. Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

РЕФЕРАТ

Робота складається з 74 сторінок, 6 розділів та містить 23 ілюстрації, 13 таблиць та 47 джерел в переліку посилань.

Актуальність теми – інтерес до створення гібридних органічних та неорганічних тонкоплівкових сонячних елементів, що мають більш низьку вартість, ніж традиційні сонячні елементи.

Метою роботи є визначення оптимальних технологічних умов створення органічно-неорганічних структур для фотовольтаїчного застосування.

Предмет дослідження – органо-неорганічні структури на основі кремнію та меланіну.

Ключові слова: пористий кремній, текстурований кремній, меланін, фотоперетворювач, металічне хімічне травлення.

ABSTRACT

The work consists of 74 pages, 6 sections and contains 23 illustrations, 13 tables and 47 sources in the list of references.

The relevance of the topic is the interest in creating hybrid organic and inorganic thin-film solar cells, which have a lower cost than traditional solar cells.

The aim of the work is to determine the optimal technological conditions for the creation of organic-inorganic structures for photovoltaic applications.

The subject of research - organo-inorganic structures based on silicon and melanin.

Key words: porous silicon, textured silicon, melanin, photoconverter, metal chemical etching.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	6
Вступ.....	7
Розділ 1. Тонкоплівкові сонячні елементи	11
1.1. Вступ.....	11
1.2. Чому саме тонко-товсто плівкові матеріали.....	13
1.2.1. Фотоелектричні матеріали.....	15
1.2.2. Тонкоплівкові сонячні елементи.....	18
1.3. Огляд матеріалів TFSC.....	22
1.3.1. Субстрат.....	25
1.3.2. Віконний шар.....	27
1.3.3. Аморфний мікро / нанокристалічний та полікристалічний кремній.....	29
Розділ 2. Оптичні та фотоелектричні властивості тонких шарів полі-N-епоксипропілкарбазолу.....	32
2.1. Вступ.....	32
2.2. Оптичні властивості та люмінесценція.....	33
2.3. Фотопровідність.....	36
2.4. Дрейфова рухливість носіїв.....	38
2.5. Підсумки до розділу 2.....	40
Розділ 3. Структурні, електричні та оптичні властивості плівок меланіну	42
3.1. Вступ.....	42
3.2. Морфологія плівок.....	44
3.3. Електричні властивості.....	45
3.4. Оптичне поглинання.....	48
Розділ 4. Технологія MACE.....	51
Розділ 5. Експериментальна частина.....	56

Розділ 6. Розробка Стартап-проекту.....	70
Висновок.....	75
Список використаної літератури.....	76

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

СЕ – сонячний елемент

CIGS - селенід міді-індію-галію

a-Si – аморфний кремній

c-Si - кристалічний кремній

TFSC – тонкоплівкові сонячні елементи

PV – фотогальваніка

ETA – надзвичайно тонкі поглинаючі сонячні елементи

TCO - прозора для світла провідна оксидна плівка

SLG – натрієво-вапняне скло

PVD – метод фізичного осадження паром

CBD – метод хімічного осадження у ванні

CSG – технологія кристалічного кремнію на склі

CVD – метод гарячого дроту

PEPC - полі-N-епоксипропілкарбазол

TNF – тринітрофлуоренон

DNF – динітрофлуоренон

SEM – електронна мікроскопія

MACE – металічне хімічне травлення кремнію

NW – нанодрот

MAC – металічне хімічне травлення

HRTEM - просвічуюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю

VLS – метод пар - рідина – кристал

ВСТУП

На початку XXI століття людство зіштовхнулося з необхідністю вирішення довгострокових енергетичних проблем, пов'язаних з близькою перспективою вичерпання традиційних джерел енергії та погіршенням екологічного стану Землі. У промислово розвинених країнах приділяється велика увага розробці систем на основі відновлюваних джерел енергії, в тому числі енергії Сонця.

Сонце забезпечує Землю величезною кількістю енергії, яке багатократно перевищує потреби людства. Використання цього джерела утруднене, тому що сонячне випромінювання на Землі - це сильно розсіяний невеличкий потічок енергії. Для масового застосування сонячного випромінювання необхідно забезпечити дуже ефективне його використання і значно поліпшити економічні характеристики сонячних елементів. Перспективним підходом в напрямку вирішення проблеми виготовлення дешевих перетворювачів сонячної енергії є розробка технології тонкоплівкових сонячних елементів на основі аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію.

Збільшення виробництва енергії до цих пір відбувалося в основному за рахунок використання викопних джерел енергії - нафти, природного газу, вугілля, ядерного палива. Однак задовольнити подальше зростання енергоспоживання тільки за рахунок використання викопних джерел неможливо. Проблему не можна вирішити також і за рахунок атомної енергетики, тому що запаси урану обмежені.

Наступна проблема пов'язана з екологічним і тепловим забрудненням Землі, що може привести до необоротної зміни клімату. Теплове забруднення Землі відбувається при спалюванні будь-якого виду палива: збільшується концентрація CO_2 в атмосфері, що сприяє виникненню «парникового ефекту». При збільшенні зростання виробництва енергії за рахунок спалювання палива, включаючи ядерну енергетику, безпечна межа підвищення температури на Землі може бути досягнута уже у XXI столітті.

Нарешті, існує серйозна проблема - це енергобезпека, яка спонукає до диверсифікованості використовуваних джерел енергії.

Необхідність боротьби з цими проблемами потребує від багатьох країн і, перш за все, від індустріально розвинених, значних витрат і радикального зниження рівня використання вуглеводневої сировини. В результаті, за оцінками ці причини не дозволять задовольняти зростаючі потреби світової енергетики за рахунок викопних джерел енергії вже через 10-15 років.

Таким чином, на початку XXI століття світова енергетика зіткнулася з необхідністю різкої зміни структури джерел споживаної енергії.

Одним з найбільш привабливих і перспективних поновлюваних джерел енергії завжди вважалася фотовольтаїка, тобто пряме перетворення сонячної енергії в електричну. Сонце може забезпечити зростаючі потреби в енергії протягом багатьох сотень років. Загальна кількість сонячної енергії, що надходить на Землю протягом години, перевищує кількість споживаної людством енергії протягом року.

За останні 20-30 років темпи зростання сонячної енергетики становили в середньому приблизно 25%. Згідно з прогнозами в XXI столітті розвиток сонячної енергетики буде залишатися основним серед усіх альтернативних джерел. За оцінками до 2050 р сонячна енергія може забезпечити 20-25% світового виробництва енергії, а до кінця XXI століття сонячна енергетика повинна стати домінуючим джерелом енергії з часткою, що досягає 60% [1-4].

Незважаючи на значні темпи зростання і вражаючі оцінки перспектив сонячної енергетики, обсяг вироблюваної в даний час фотовольтаїкою електроенергії малий у порівнянні з іншими поновлюваними джерелами енергії. Основним бар'єром, що перешкоджає широкому впровадженню сонячних елементів, є висока вартість вироблюваної ними електроенергії [5]. На сьогодні це найдорожчий вид електроенергії, практично повністю дотований державами.

Таким чином, для того, щоб фотовольтаїка могла конкурувати з викопними джерелами енергії, ціна на яку вироблену нею електроенергію повинна бути знижена приблизно в 5-10 разів. Для цього необхідно розробити ефективні, дешеві технології і конструкції фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Перспективним напрямком зниження вартості вироблюваної фотовольтаїкою електроенергії є

розробка технології тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію [1].

Ціна виробленої електроенергії визначається, перш за все, вартістю матеріалу, з якого виготовлений СЕ, і витратами технологічного процесу виробництва СЕ. Основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів в даний час є кристалічний кремній, так як він є основним матеріалом всієї твердотільної електроніки, і його виробництво налагоджено.

Основним недоліком СЕ на основі кристалічного кремнію є їх висока вартість, так як 50% від загальної вартості даних елементів складає вартість Si-підкладки. При виготовленні СЕ даного виду використовується високоякісна сировина, виробництво якої в даний час є дуже енерговитратним. Завеликі загальні втрати кремнію в результаті його обробки і різання. У зв'язку з тим, що монокристалічний і полікристалічний кремній - непрямозонні напівпровідники і їх коефіцієнт поглинання невисокий, для ефективного поглинання сонячного світла товщина виготовляємих з них ФЕП-ів повинна становити сотні мікрон. Це призводить до значних витрат кремнію і високої вартості сонячних елементів.

Таким чином, перспективним є створення тонкоплівкових сонячних елементів на основі аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію замість дорогого кристалічного кремнію. Тонкоплівкова технологія має великі потенційні можливості для зниження вартості сонячних модулів. Темпи зниження вартості виробництва тонкоплівкових сонячних модулів значно вище, ніж модулів на основі кристалічного кремнію.

Крім того, тонкоплівкова технологія має ряд специфічних застосувань, неможливих або ускладнених при використанні кристалічних напівпровідників (гнучкі модулі, напівпрозорі модулі і т. п.). Однією з переваг тонкоплівкової технології є отримання шарів аморфного гідрогенізованого і мікрокристалічного кремнію при низькій температурі. Це дає можливість створювати напівпровідникові структури на гнучких підкладках. СЕ на гнучкій основі мають малу вагу, монтуються на будь-якій поверхні і можуть використовуватися для виготовлення сумок, чохлів, вбудовуватися в одяг і т. п. Напівпрозорі модулі

різного кольору знаходять застосування, наприклад, для прикраси будівель. Нарешті, істотною перевагою тонкоплівкової технології є можливість створення приладових структур на дуже великих площах [2].

РОЗДІЛ 1. ТОНКОПЛІВКОВІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

1.1 ВСТУП

Тонкоплівковий сонячний елемент - це сонячний елемент другого покоління, який виготовляється шляхом нанесення одного або декількох тонких шарів або тонкої плівки фотоелектричного матеріалу на підкладку, таку як скло, пластик або метал. Тонкоплівкові сонячні елементи комерційно використовуються в декількох технологіях, включаючи телурид кадмію (CdTe), селенід міді-індію-галію (CIGS) та аморфний тонкоплівковий кремній (a-Si, TF-Si).

Товщина плівки варіюється від декількох нанометрів (нм) до десятків мікрометрів (мкм), набагато тонше, ніж технологія конкурента тонкої плівки - звичайного кристалічного кремнієвого сонячного елемента першого покоління (с-Si), де використовуються пластини товщиною до 200 мкм. Це дозволяє тонкоплівковим елементам бути гнучкими і мати меншу вагу. Це використовується для побудови інтегрованої фотоелектрики та як напівпрозорий, фотоелектричний склопакет, який можна ламінувати на вікна. Інші комерційні програми використовують жорсткі тонкоплівкові сонячні панелі (з чергуванням двох склопакетів) на одних з найбільших фотоелектричних електростанціях світу.

Тонкоплівкова технологія завжди була дешевшою, але менш ефективною, ніж звичайна технологія с-Si. Однак за ці роки вона значно покращилася. Ефективність лабораторних елементів для CdTe та CIGS зараз перевищує 21%, перевершуючи багатокристалічний кремній, домінуючий матеріал, який в даний час використовується у більшості сонячних фотоелектричних систем. Прискорене випробування тонкоплівкових модулів у лабораторних умовах знайшло дещо

швидшу деградацію порівняно зі звичайними фотоелектричними елементами, тоді як загалом очікується життя 20 років або більше. Незважаючи на ці вдосконалення, частка ринку тонкої плівки ніколи не досягала більше 20% за останні два десятиліття, а протягом останніх років зменшувалася приблизно до 9% світових фотоелектричних установок у 2013 році.

Інші тонкоплівкові технології, які все ще перебувають на ранній стадії постійних досліджень або мають обмежену комерційну доступність, часто класифікуються як фотоелектричні елементи нового або третього покоління і включають органічні та чутливі до барвників елементи, а також квантові точки, сульфід міді-цинку-олова, нанокристали, мікроморфи та сонячні елементи перовскіту.

Кількість можливих і життєздатних тонкоплівкових / товстоплівкових матеріалів для сонячних елементів досить велика. Деякі з найбільш привабливих кандидатів, засновані на матеріалах a-Si: H, CdTe та CuInSe₂, були предметом інтенсивних досліджень та розробок технологій виробництва протягом останніх трьох десятиліть. Незважаючи на всі ці зусилля, який матеріал та яка технологія виробництва зрештою досягнуть успіху в комерційно-конкурентоспроможній галузі, все ще можна здогадуватися. У недалекому минулому було опубліковано кілька оглядів з фізики, аспектів матеріалів, характеристик пристрою, продуктивності та технологій виробництва TFSC. Замість того, щоб зосередитись на цих питаннях, цей огляд намагається висвітлити слабкі місця різних тонкоплівкових сонячних елементів та технологій виробництва, щоб можна було провести порівняльний аналіз [6].

1.2 ЧОМУ САМЕ ТОНКО-ТОВСТО ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ?

Для того, щоб оцінити цей запит, важливо зрозуміти, що таке тонка плівка. Тонка плівка - це матеріал, створений внаслідок випадкових процесів зародження

та росту окремо конденсуючих / реагуючих атомних / іонних / молекулярних видів на підкладці. Структурні, хімічні, металургійні та фізичні властивості такого матеріалу сильно залежать від великої кількості параметрів осадження, а також можуть залежати від товщини. Тонкі плівки можуть охоплювати значний діапазон товщини, що варіюється від декількох нанометрів до десятків мікрометрів, і тому їх найкраще визначати з точки зору процесів зародження, а не за товщиною. Можна отримати тонкий матеріал (не тонкоплівковий) за допомогою ряду інших методів (зазвичай їх називають товстоплівковими методами), наприклад, шляхом розрідження сипучого матеріалу або шляхом осадження скупчень мікроскопічних видів у таких процесах, як трафаретний друк, електрофорез, пульверизатор, плазмовий пістолет, абляція тощо. Товста плівка дійсно може бути дуже тонкою, обмеженою розміром скупчень, що осідають, і її властивості також можуть бути чутливими до різних параметрів осадження. Будучи простішими, дешевшими та маючи набагато більшу пропускну здатність та швидкість осадження, товстоплівкові методи представляють значний інтерес для життєздатних технологій TFSC.

Процеси атомістичного, випадкового зародження та росту надають тонкоплівковим матеріалам нові та екзотичні властивості. Ці властивості можна контролювати та відтворювати за умови точного контролю та контролю ряду параметрів осадження. Ті, хто не турбується зрозуміти основи тонкоплівкових матеріалів, часто з жалем роблять висновок, що тонкі плівки є "п'ятим станом речовини" - станом, названим так у ранній історії тонкоплівкової технології, що вказує на дуже мінливі властивості.

Показано, що наступні особливості тонкоплівкових процесів представляють інтерес для технологій сонячних елементів.

1. Для нанесення тонких плівок того самого матеріалу доступні різноманітні фізичні, хімічні, електрохімічні, плазмові та гібридні методи.

2. Мікроструктура плівок більшості матеріалів може варіюватися від крайності аморфного / нанокристалічного до сильно орієнтованого та / або епітаксійного росту залежно від техніки, параметрів осадження та основи.
3. Доступний широкий вибір форм, розмірів, площ та підкладок.
4. Через спокійні умови розчинності та розслаблену фазову діаграму можна отримати легування та легування сумісними, а також, у багатьох випадках, несумісними матеріалами.
5. Поверхні та межі зерен можна пасивувати відповідними матеріалами.
6. Можливі різні типи електронних переходів, одинарних та тандемних переходів.
7. Градуїований пропускний зазор, градуїований склад, градуїовані константи решітки тощо можуть бути отримані для задоволення вимог до конструкторської сонячної батареї.
8. У випадку з багатокомпонентними матеріалами, склад, а отже, ширину зазору та інші оптоелектронні властивості, можна оцінити бажаним чином.
9. Поверхні та інтерфейси можуть бути модифіковані для забезпечення міжшарового дифузійного бар'єру та поверхневого електричного поля.
10. Поверхні можуть бути модифіковані для досягнення бажаних характеристик оптичного відбиття / пропускання, туманного ефекту та оптичного захоплення.
11. Інтеграція одиничних процесів для виробництва сонячних елементів та інтеграція окремих сонячних елементів може бути легко здійснена.
12. Окрім збереження енергії та матеріалів, тонкоплівкові процеси, як правило, екологічно чисті, і, отже, є «зеленими» процесами.

Але, маючи на увазі, що все хороше має свою ціну, можливість адаптувати численні властивості тонких плівок, необхідних для ефективного використання сонячної батареї, вимагає глибокого розуміння матеріалу, що виходить таким чином за допомогою ряду засобів моніторингу та аналітики. Слід також пам'ятати,

що висока чутливість властивостей плівки до параметрів осадження може дати безліч небажаних результатів; таким чином, до тонкоплівкових матеріалів слід ставитися з належною повагою та розумінням [7].

1.2.1 ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ

Традиційно фотоелектричні матеріали - це неорганічні напівпровідники, які утворюють відповідні місця з'єднання з іншими матеріалами та проявляють фотоелектричний ефект під впливом світла. Велика кількість напівпровідникових матеріалів демонструє ефект PV, але лише деякі з них представляють достатній комерційний інтерес, оскільки вони повинні відповідати обмеженням для мінімізації товщини та широкої доступності. В ідеалі поглинаючим матеріалом ефективної наземної сонячної батареї повинен бути напівпровідник із прямою смугою з шириною смуги 15 еВ з високим сонячним оптичним поглинанням ($105 / \text{см}$), високою квантовою ефективністю збуджених носіїв, довгою дифузійною довжиною, низькою швидкістю рекомбінації, і повинен мати можливість утворити хороший електронний перехід (гомо / гетеро / Шотткі) з відповідними сумісними матеріалами. При високому оптичному поглинанні оптимальна товщина поглинача в сонячній батареї має порядок, обернений до коефіцієнта оптичного поглинання, і, отже, вона повинна бути тонкоплівковою.

З точки зору переробки та виготовлення, елементарні матеріали найпростіші. Однак немає відповідних елементарних напівпровідникових матеріалів із прямим зазором близько 1,5 еВ. Кремній, який є непрямим зазоровим матеріалом із зазором 1,1 еВ, аж ніяк не є ідеальним матеріалом. Для ефективного сонячного поглинання пластини Si повинні мати товщину щонайменше 50 мм, якщо не застосовуються оптичні підсилювальні методи для підвищення ефективного поглинання. Нещодавне доповнення до списку елементарних матеріалів - леговані бором

алмазоподібні вуглецеві та фулеренові плівки, які досліджувались для фотоелектричних застосувань із перспективними результатами [8-10].

Набагато ширший вибір матеріалів існує з двокомпонентними плівками зі сплаву / суміші. Метастабільна плівка сплаву a-Si: H, що має велику ширину зазору, легку придатність та високий коефіцієнт оптичного поглинання, стала привабливим матеріалом і була виявлена дещо випадково. Справді, у 1980-х роках технологія сонячних елементів на тонких плівках на основі Si-H ставила під сумнів перевагу кристалічних елементів Si. Окрім цього метастабільного сплаву a-Si: H, іншими двокомпонентними (бінарними) матеріалами, привабливими для тонкоплівкових сонячних елементів, є: GaAs, CdTe, Cu_2S , Cu_2O , InP, Zn_3P_2 та ін. З них GaAs, InP і їх похідні сплави та сполуки ідеально підходять для фотоелектричних застосувань, але є надто дорогими для великих комерційних застосувань. Зі збільшенням кількості компонентів кількість можливих матеріалів збільшується в геометричній пропорції. Наприклад, сплави та сполуки I – III – VI тернарів та споріднених четвертин можуть утворювати безліч придатних фотоелектричних матеріалів. Однак тут слід підкреслити, що зі збільшенням кількості компонентів фазова діаграма цих матеріалів в об'ємному вигляді досить складна. У вигляді тонких мікрокристалічних плівок фазова діаграма нечітка і більш складна, якщо взагалі її можна визначити.

Цікавою альтернативою неорганічним напівпровідниковим поглиначам є органічні напівпровідники, які поєднують деякі цікаві оптоелектронні властивості з чудовими механічними та технологічними властивостями полімерних / пластичних матеріалів. В органічних напівпровідниках поглинання фотонів призводить до створення зв'язаних електронно-дірочних пар (екситонів) з енергією зв'язку 0,5 еВ. Екситони несуть енергію, але не мають чистого заряду, і їм доводиться дифузувати до місць дисоціації, де їх заряди можна розділити та транспортувати до контактів. У більшості органічних напівпровідників поглинається лише невелика частина (30%) падаючого світла, оскільки більшість напівпровідникових полімерів мають ширину смуги частот понад 20 еВ. Зазвичай

низька рухливість носія заряду та екситону вимагає товщини активного шару поглинача менше ніж 100 нм. Ця товщина достатня для поглинання більшості падаючих сонячних фотонів, якщо використовується затримка світла. Що ще важливіше, органічні напівпровідники можна обробляти з розчинів при або близько до кімнатної температури на гнучких підкладках, використовуючи прості, дешеві та низькоенергетичні методи осадження, такі як обертання спицями або лопатками, тим самим отримуючи дешевші пристрої. Незважаючи на те, що ефективність цих пристроїв в даний час погана, вони можуть знайти застосування для одноразових сонячних батарей, що використовують невелику потужність. Серед основних питань, які слід вирішити до того, як відбудеться розумне проникнення органічних пристроїв на ринок, - це поліпшення стабільності кон'югованих полімерів та узгодження зазору органічних матеріалів із сонячним спектром для підвищення ефективності перетворення за допомогою суміші / композиту полімерів та відповідних барвників [11].

1.2.2 ТОНКОПЛІВКОВІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

В принципі, сонячна батарея - це сполучний пристрій, отриманий шляхом розміщення двох електронно різнорідних матеріалів разом з тонким електронним бар'єром для розділення заряду. Однак ефективні пристрої повинні забезпечувати високу ефективність перетворення сонячних фотонів і високу ефективність збору збуджених носіїв заряду.

Вивчено різноманітні переходи, такі як бар'єр Шотткі, гомоперехід та гетероперехід. Стики можуть бути різкими, градуйованими, заглибленими тощо, що включають матеріали різної провідності / типу провідності як показано на рисунку 1.

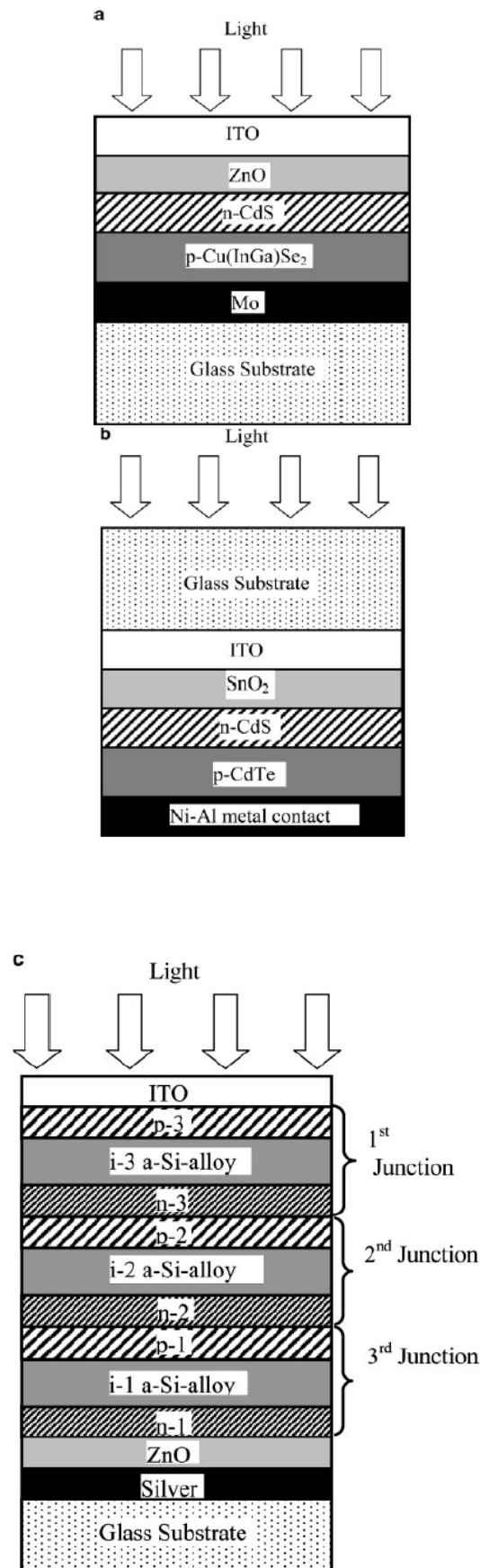


Рисунок 1. – Типові структури TFSC для односполучних: (а) підкладка Cu (InGa) Se₂; (b) суперстрат CdTe; та (c) тандемних пристроїв з потрійним з'єднанням a-Si

Різні сполучні пристрої з відповідно градуйованою шириною смуги можуть бути розміщені в тандемі, або можуть бути інтегровані, щоб сформувати багатоперехідний пристрій [12]. Теоретично, якщо всі сонячні фотони можуть бути перетворені в електрику, можна наблизитись до термодинамічної ефективності циклу Карно. Теоретичний аналіз показує, що ефективність в 53% може бути досягнута за допомогою чотирьох сполучних пристроїв, і оскільки кількість переходів росте до нескінченності, ефективність може досягати 68%. З огляду на складність виготовлення таких оптико-електронно узгоджених з'єднань, для пристроїв на a-Si:H та GaAs виробляються комерційні пристрої, що мають лише три з'єднання. Це стає можливим завдяки тому, що в цих випадках зручно досягати пошиття ширини смуги з добавками. Використовуючи структуру мультипереходних пристроїв у тандемних сонячних елементах Si-H, виготовляють відносно більш стабільні та більш ефективні пристрої з мінімізованим ефектом деградації Стаблера – Вронського [13-15].

Інноваційні структури пристроїв, що використовують мезопористі плівки TiO_2 , змінюють концепцію двох характерних шарів p та n, які зазвичай використовуються для формування p – n сполучних пристроїв. Надзвичайно тонкі поглинаючі (ЕТА) сонячні елементи використовують мезопористі плівки TiO_2 , вкладені в органічні та неорганічні поглинаючі матеріали. Ці структури приладів призначені для поліпшення ефективного розділення носія заряду в матеріалах-поглиначих та для посилення поглинання світла завдяки його здатностям до розсіювання. У змішаному зерні змішування молекул відбувається в масштабі, що забезпечує хороший контакт між молекулами. Це збільшує площу інтерфейсу перколяції заряду і дозволяє більшості екситонів досягти інтерфейсу донор / акцептор. Типові структури ЕТА та змішаних пластикових сонячних елементів показані на малюнку 2. Запропоновано кілька структур сумішей, які включають суміш полімерів, суміш TiO_2 , суміш C_{60} та нанородну суміш. Однак ідеальна структура пристрою, що підходить для високоефективних пристроїв ще не визначена [16].

1.3 ОГЛЯД МАТЕРІАЛІВ TFSC

TFSC складається з декількох шарів різних матеріалів у тонкоплівковій формі. Загалом сонячна батарея складається з підкладки, TCO, віконного шару (р або n-типу), поглинаючого шару (і-або р-типу) та металевого контактного шару. Кожен із компонентних матеріалів має різні фізико-хімічні властивості і кожен впливає на загальну продуктивність пристрою в тій чи іншій формі. Критичне розуміння поведінки цих окремих компонентів є важливим для проектування пристрою. Також важливими є різні інтерфейси між різними шарами. Оскільки кожен шар має різну кристалічну структуру, мікроструктуру, постійну решітку, функцію спорідненості до електронів, коефіцієнт теплового розширення, коефіцієнт дифузії, хімічну спорідненість та рухливість, механічну адгезію та рухливість тощо, поверхні розділу можуть спричиняти напруження, дефекти та стани розділу, поверхневі центри рекомбінації, відбиття / пропускання / розсіювання фотонів, інтердифузію та хімічні зміни з супутніми електрооптичними змінами.

Обговорення різних компонентів TFSC передусім обмежується основними технологіями TFSC на основі CIGS, CdTe, a-Si: H та футуристичних органічних матеріалів [16].

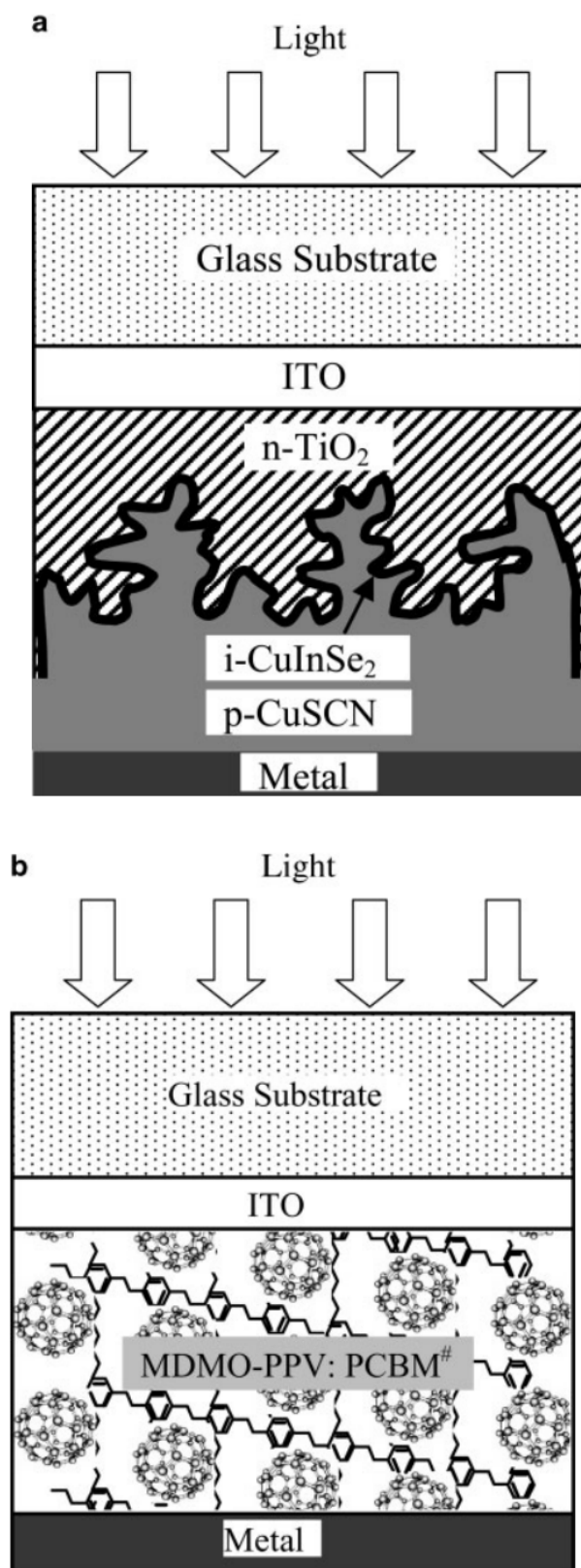


Рисунок 2. – Інноваційні структури TFSC: (а) мезопористі структури пристроїв для сонячних елементів ЕТА (взято з посилання 26), (б) клітини органічної суміші. MDMO-PPV (полі) [2-метил, 5- (3 *, 7 ** диметил октилокси)] - п-феніленвінілен); PCBM ([6,6] -феніл С61 метиловий ефір масляної кислоти)

1.3.1 СУБСТРАТ

Пристрої на тонкоплівкових сонячних елементах сконфігуровані або в підкладці, або в структурі надкладки. Для конфігурації суперстрату підкладка є прозорою, а контакт здійснюється провідним оксидним покриттям на підкладці. Для конфігурації підкладки підкладкою є металеве або металеве покриття на скляній / полімерній підкладці, яка також виконує роль контакту. Підкладка є пасивним компонентом у пристрої, і вона повинна бути механічно стабільною, співпадаючи з коефіцієнтом теплового розширення з нанесеними шарами та інертною під час виготовлення пристрою. На основі цих критеріїв підбираються відповідні основи для різних процесів. Гнучкі основи, фольга з нержавіючої сталі / полімерні плівки, підходять для нанесення в рулоні, що забезпечує компактну конструкцію системи осадження, а також гнучкість в роботі з пристроєм. Електропровідна підкладка дозволяє виготовляти передню та задню сторони провідних комірок, тоді як ізолююча підкладка дозволяє виготовляти монолітно взаємопов'язані комірки для модулів. Для осадження, що включає високотемпературні процеси, зазвичай потрібні дорогі і жорсткі основи, такі як високотемпературне скло або кераміка. Низькотемпературний процес дозволяє використовувати менш дорогу гнучку основу. Слід зазначити, що в технології TFSC підкладка може становити великі витрати.

В даний час для виготовлення пристроїв CIGS застосовуються як конструкції пристрою, так і субстрату. Ріст і взаємодифузія плівки, а отже, властивості пристрою залежать від структури пристрою. Сонячні елементи CIGS, що базуються на структурі суперстрату, поступаються структурі субстрату через інтердифузію CdS під час високотемпературного росту плівки CIGS. Найкраща ефективність пристрою $10 \pm 2\%$ була зафіксована для конфігурації пристрою суперстрату, що має буферний шар ZnO. З іншого боку, конфігурація субстрату з буферним шаром CdS призвела до ефективності пристрою $19 \pm 2\%$. Субстрат, схоже, грає активну роль у поліпшенні фотоелектричних характеристик поглинальних матеріалів CIGS.

Na в складі натрієво-вапняного скла вважався ключовою передумовою для ефективного виготовлення пристрою CIGS. Na дифундує із субстрату в поглинач CIGS та покращує ріст та ефективність зерен. Натрій за своєю суттю присутній у натрієво-вапняному склі (SLG), а у випадку вільного від Na субстрату попередники Na (Na_2Se , Na_2S , NaF) навмисно включені у виготовленні пристрою.

Пристрої CdTe виготовляються переважно у конфігурації суперстрату, оскільки поверхня CdTe піддається контактуванню. Крім того, доброякісна особливість дифузії CdS під час обробки зменшує невідповідність решітки між CdTe та CdS. У сонячних елементах CdTe використовується боросилікатне скло для високотемпературного осадження ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$), а содо-вапняне скло - для низькотемпературного ($60\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$). CdTe також осідав на тонких металевих фольгах, таких як нержавіюча сталь, Mo, Ni та Cu. Мо найкраще підходить для осадження CdTe завдяки кращому термічному узгодженню. Для осадження при високих температурах існує можливість утворення шару оксиду на металевій підкладці, що може створити бар'єр для електричної провідності.

Аморфні та нанокристалічні сонячні елементи Si також можна приготувати на різноманітних металевих та неметалевих підкладках. Наприклад, елементи p – i – n зазвичай виготовляються із скляного субстрату (конфігурація суперстрату), тоді як елементи n – i – p зазвичай вирощуються на металевих субстратах (конфігурація субстрату). Встановлено, що структурні властивості мікрокристалічних елементів Si залежать від властивостей субстрату. Методи осадження великої площі субстрату наочно продемонстрували можливості тонкоплівкових методів осадження в цьому відношенні. Осадження рулоном на нержавіючій сталі та технології скляного модуля для сонячних елементів a-Si вже виробляються [17].

1.3.2 ВІКОННИЙ ШАР

Основною функцією віконного шару в гетеропереході є утворення переходу з поглинаючим шаром при пропусканні максимальної кількості світла в область переходу та поглинаючий шар; у віконному шарі не виникає генерація фотоструму. Для високої оптичної пропускну здатності з мінімальними резистивними втратами ширина зазору віконного шару повинна бути якомога більшою і якомога тоншою для підтримки низького послідовного опору. Важливо також, щоб будь-який потенційний «сплеск» в зоні провідності в гетеропереході був мінімізований для оптимального транспорту міноритарних носіїв. Невідповідність решітки (і наслідки цього) на стику є важливим фактором для епітаксійних або високоорієнтованих шарів. У випадку мікрокристалічних шарів невідповідність просторово змінюється, і, отже, ускладнений ефект, якщо такий є, усереднюється [18].

У сонячних елементах CIGS зазвичай використовується віконний шар CdS, який наноситься методом хімічного осадження у ванні (CBD), що забезпечує чудові характеристики пристрою порівняно з нанесеним методом фізичного осадження паром (PVD) [19]. Частково це пов'язано з поліпшенням хімічної взаємодії між CIGS та CdS під час хімічного процесу. Хімічна ванна видаляє природні оксиди з поверхні плівки CIGS, а також дозволяє Cd дифундувати в бідний Cu вміст поверхневого шару плівок CIGS. Крім того, можна використовувати більш тонкі шари CdS, оскільки осадження забезпечує хороше покриття поверхні грубої полікристалічної поверхні CIGS, навіть при товщині плівки 10 нм. Подібна ефективність пристрою повідомляється, коли плівки CdS PVD осідають після плівки CIGS, змоченої в хімічній ванні без тіосечовини [20].

Між CdTe (111) та CdS (001) невідповідність решітки становить 63%, порівняно з майже ідеальним збігом ґраток між CIGS (112) та CdS (001). Незважаючи на велику невідповідність решітки, CdS залишається найкращим

партнером гетеропереходу для CdTe, ймовірно, тому, що високоефективні пристрої зі зменшеною невідповідністю решітки можуть бути виготовлені шляхом формування міжфазного шару сплаву CdS_{1-x}Te_x, а також тому, що роль невідповідності в субмікрометрі - зернисті полікристалічні плівки можуть бути несуттєвими. Порівняно низький пропускний діапазон CdS як віконного шару зменшує синю реакцію, але ефект пом'якшується як на пристроях CdTe, так і на CIGS, використовуючи більш тонкі плівки CdS. Щоб максимізувати синю реакцію в пристроях CdTe, необхідно використовувати якнайтонший можливий шар CdS у поєднанні з двошаровим TCO для забезпечення рівномірно низького темного струму. В якості альтернативного підходу покращена оптична пропускна здатність отримується за рахунок використання широкосмугового напівпровідникового сплаву, такого як CdZnS з більш високим опором, як віконного шару. Змінюючи хімічні попередники, що використовуються для осадження плівки CBD, можна постійно змінювати x від CdS до ZnS. Таким чином, оптична передача, товщина і питомий опір можуть бути оптимізовані для поліпшення виходу пристрою.

Для пристроїв на основі плівок I – III – VI, таких як CIGS, в даний час досліджується кілька альтернативних віконних шарів для заміни CdS через стурбованість токсичністю Cd, а також для покращення реакції синього кольору на пристроях. Також докладаються зусилля для заміни процесу CBD процесом PVD, щоб мати можливість інтегрувати гетероперехідне утворення в процес прямого виготовлення.

Для сонячних елементів a-Si, залежно від конфігурації пристрою, n- або р-шар дуже тонкий і діє як віконний шар, що дозволяє передавати всі фотони в i-область. Враховуючи дуже високе поглинання цих плівок, потрібен дуже тонкий легований шар (10 нм). В якості віконних шарів використовуються леговані плівки, такі як a-SiC:H, що мають чудову оптичну прозорість і хорошу фотопровідність [21].

1.3.3 АМОΡФНИЙ, МІКРО / НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНИЙ КРЕМНІЙ

Аморфний кремній широко прийнятий як тонкоплівковий матеріал сонячних елементів, оскільки: (а) він рясний і нетоксичний; (б) для цього потрібна низька температура процесу, що дозволяє виготовляти модулі на гнучких і недорогих підкладках; (с) існує технологічна можливість осадження великих площ; і (d) вимоги до матеріалу низькі, 1–2 мм, через властивий високий коефіцієнт поглинання порівняно з кристалічним кремнієм. Високе поглинання світла виникає в результаті властивого сильного розладу, звисаючих зв'язків порядку 10^{19} / см³ у матеріалі, завдяки чому дозволяються всі оптичні переходи. З іншого боку, розлад діє як центри рекомбінації, які суттєво скорочують термін служби носія і фіксують рівень енергії Фермі, так що матеріал не може бути легований ні n-, ні р-типом. Включення 10% водню в плівку під час осадження значно зменшує щільність дефектів до 10^{16} / см³, отримуючи новий екзотичний матеріал a-Si: H, який має чітко визначений оптичний поріг (зазор на рухливість) при рівні $1 \cdot 75$ eV в порівнянні з непрямым зазором кристалічного Si при $1 \cdot 1$ eV. Зменшення щільності дефектів робить матеріал a-Si: H придатним для легування та легування різноманітними матеріалами та для виготовлення сполучних пристроїв. Однак на властивості матеріалу та пристрою сполучення серйозно впливає індуковане світлом створення метастабільних дефектів, відомих як ефект Стаблера – Вронського. Індукована світлом деградація приладів a-Si: H частково вирішується за рахунок зменшення товщини шару a-Si: H, завдяки чому фотогенеровані носії повинні рухатися лише на невелику відстань, перш ніж дійти до електрода. Однак витончення також призводить до нижчого поглинання світла, і, отже, методи оптичного утримання, що використовують дифузно відбиваючі передні та задні контакти, необхідні для збільшення ефективної товщини шару для поглинання фотонів. Протягом певного періоду великі дослідницькі та дослідно-конструкторські роботи з техніки осадження та структури пристрою призвели до

розробки одноконтурних та багатоперехідних пристроїв з високою ефективністю та помірно хорошою стабільністю.

Матеріали сплаву a-Si вже не є суто класичними аморфними матеріалами з порядком короткого діапазону (<1 нм). За належних умов осадження та сильного розбавлення воднем отримують нанокристалічні та мікрокристалічні матеріали. Існування дуже малих кристалітів Si, розподілених в аморфній матриці, осаджених плазмовим посиленням хімічним осадженням парів (PECVD) при розведенні високим вмістом H, було підтверджено за допомогою вимірювань інфрачервоного поглинання та рентгенівських випромінювань. Хоча розмір і об'ємна частка кристалітів дуже малі, ці кристаліти каталізують кристалізацію залишку аморфної матриці при відпалі. Встановлено, що мікрокристалічні матеріали, нанесені цим методом, мають меншу щільність дефектів і є більш стійкими до руйнування світла в порівнянні з a-Si. Нещодавно розроблені поліпшені ефективні матеріали складаються з цієї неоднорідної суміші аморфного та мікрокристалічного матеріалу проміжного порядку. Лазер та швидкий термічний відпал, а також методи оптимізованої металевої кристалізації також використовувались для отримання мікрокристалічної плівки з аморфної плівки та збільшення розміру зерен [22-23].

Нові високошвидкісні технології осадження полікристалічних плівок Si та інноваційні конструкції сонячних елементів розробляються, щоб зробити досить ефективні комірки товщиною менше 25 мкм при прийнятно високій пропускну здатності. Наприклад, технологія кристалічного кремнію на склі (CSG) поєднує низькі виробничі витрати тонкоплівкової технології із встановленими показниками міцності кремнієвої пластини. Завдяки високій провідності кремнію для поточної колекції не потрібен TCO. За допомогою техніки захоплення світла на силіконові плівки товщиною 2 мкм виготовлені ефективні модулі (до 7%). Високошвидкісне осадження полікристалічних кремнієвих плівок також можна отримати методами гарячого дроту CVD. Великозернисті, 5–20 мкм, шари полікристалічного кремнію осідали зі швидкістю до 3 мкм / хв із використанням транспорту парів йоду при

атмосферному тиску. Осадження полі-Si для застосування на сонячних елементах було детально розглянуто в літературі.

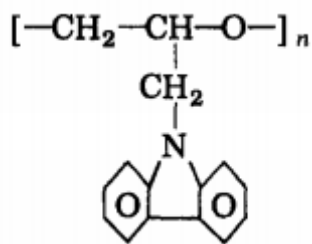
Крім того, оскільки властивості електронного транспорту (зокрема, термін служби носіїв) залежать від розміру зерна, товщина активної плівки в комірці повинна бути невеликою, щоб мінімізувати втрати фотогенерованих носіїв, якщо тільки зернові поверхні не пасивуються. Ефективної пасивації меж зерен можна досягти гідруванням. Низька швидкість росту при високому розведенні водню може бути проблемою для виробництва [24].

РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ШАРІВ ПОЛІ-N-ЕПОКСИПРОПІЛКАРБАЗОЛУ

2.1 ВСТУП

Фоточутливі органічні полімери, придатні для виготовлення тонких шарів, широко використовуються в електрофотографії. Полі-N-вінілкарбазол (PERC) був першим органічним полімером, що застосовувався для цієї мети, і був добре вивчений. Разом з деякими корисними властивостями для цього застосування напівпровідник має деякі недоліки, які обумовлені жорсткістю полімерного ланцюга ПВХ: поганою адгезією до металевих підкладок та високою температурою склування. Для фототермопластичного запису необхідні органічні напівпровідники з температурою склування не вище 70 ° C або 80 ° C. З цієї причини потрібні нові органічні полімери з напівпровідниковими властивостями.

Далі будуть представлені деякі властивості полі-N-епоксипропілкарбазолу (PERC). PERC отримують полімеризацією N-епоксипропілкарбазолу і можуть бути описані формулою (1):



(1)

Молекулярна маса цієї речовини становить від 1500 до 2000, температура склування - від 50 ° С до 55 ° С, і матеріал розчинний в ароматичних вуглеводнях, кетонах та хлорованих вуглеводнях. Тонкі плівки PEPC з хорошими адгезійними властивостями можна легко отримати.

2.2 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Поглинання та люмінесценцію вимірювали як для тонкого шару PEPC так і для його розчину в діоксані. Спектри поглинання тонких шарів PEPC наведені на рис. 3. При кімнатній температурі спостерігаються чіткі максимуми поглинання при 346, 332, 297, 288 та 263 нм. Спектри поглинання розчину PEPC в діоксані мають максимуми при 342, 330, 294, 260 і 236 нм, тобто вони зміщені на 2-4 нм у напрямку до коротших довжин хвиль. Це можна пояснити різною міжмолекулярною взаємодією у твердій речовині порівняно з розчином. Введення 2,4,7-тринітрофлуоренону (TNF) або 2,4-динітрофлуоренону (DNF) в PEPC призводить до появи широкої смуги поглинання у видимій області спектрів, що викликане комплексом переносу заряду. На рис. 3 також представлені спектри відбиття для PEPC та для PEPC з додаванням TNF.

Максимуми люмінесценції чистого PEPC з'являються при 373, 387, 410 та 435 нм. Зі зниженням температури інтенсивність максимумів короткої довжини хвилі зростає, тоді як інтенсивність максимумів довжини хвилі зменшується. На рис. 4 показані спектри люмінесценції для PEPC з додаванням TNF, виміряні при 77 К. Введення TNF або DNF гасить люмінесценцію PEPC; мінімуми

люмінесценції виникають при 515 нм для PEPC з TNF та при 480 нм для PEPC з DNF. Цей мінімум не можна пояснити повторним поглинанням світла, оскільки коефіцієнт поглинання, починаючи з 515 нм, монотонно зростає у напрямку до коротших довжин хвиль, як видно з рис. 3, а інтенсивність люмінесценції також зростає (рис. 4). В області довжини хвилі новий максимум люмінесценції спостерігається в шарах PEPC, а також у розчині PEPC з додаванням TNF або DNF. Його положення дорівнює 700 нм у випадку TNF та 620 нм або 640 нм у випадку DNF.

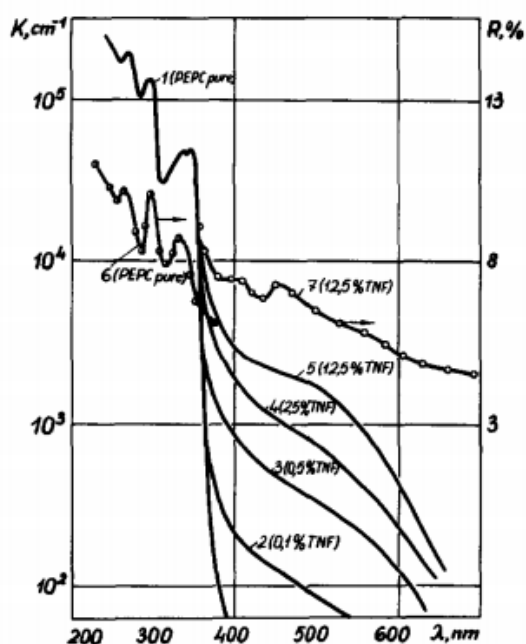


Рисунок 3. – Спектральний розподіл поглинання (криві 1-5) і відбиття (6 і 7) в PEPC і PEPC з додаванням TNF: 1, 6, чистий PEPC; 2, PEPC з 0,1% TNF; 3, 0,5% TNF; 4, 2,5% TNF; 5, 7, 12,5% TNF

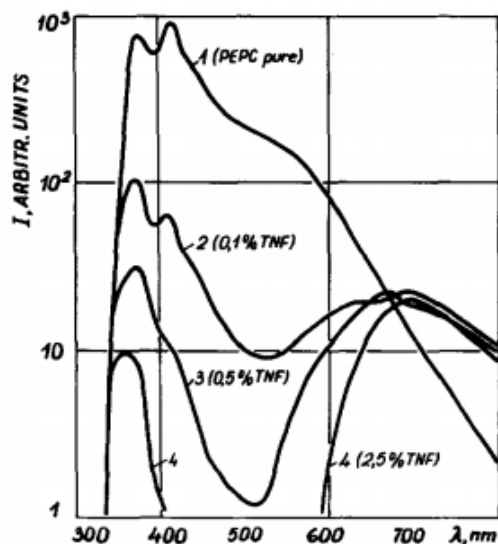


Рисунок 4. – Спектральна залежність люмінесценції при 77 К у шарах PEPC з TNF: 1, чистий PEPC; 2, PEPC з 0,1% TNF; 3, 0,5% TNF; 4, 2,5% TNF

Спектри поглинання та люмінесценції PEPC подібні до спектрів, що спостерігаються у карбазолу та PVC. Це підтверджує припущення, зроблене Клопфером, що хромофори карбазолу діють як окремі одиниці. Загасання люмінесценції у випадку акцепторного легування можна пояснити руйнуванням екситонів внаслідок зіткнень із комплексами переносу заряду [25-26].

2.3 ФОТОПРОВІДНІСТЬ

Фотопровідність вимірювали в шарах PEPC, нанесених на провідну скляну підкладку (з шаром SnO_2). Толуол використовували як розчинник для підготовки шару. Концентрація олігомеру в розчині зазвичай становила 100 мг мл^{-1} . TNF розчиняли в тетрагідрофурані або діоксані, і цей розчин змішували з розчином PEPC у толуолі. Шари, сенсibilізовані барвником, отримували з розчину хлороформу в концентрації 100 мг мл^{-1} . Їх товщина коливалась від 1,5 до 5 мікрометрів.

Шари були позитивно заряджені, початкове електричне поле дорівнювало 75 В \sim мкм⁻¹. Фоточутливість оцінювали за часом затухання потенціалу.

Результати показані на рис. 5. Шари чистого PERC є світлочутливими в ультрафіолетовому діапазоні ($\lambda < 350$ нм). TNF розширює область світлочутливості PERC до 650 нм. Деякі органічні барвники дуже ефективно сенсibilізують PERC, найкращим сенсibilізатором є родамін 6G.

Шари чистого PERC та ті, що мають невелике додавання TNF, є світлочутливими в області власного поглинання лише у випадку позитивного поверхневого потенціалу. Це означає, що електрони в цих шарах нерухомі. Шари з великою кількістю TNF (25-50 молів %) є світлочутливими до обох полярностей заряду, тобто і електрони, і дірки є рухливими.

Квантова ефективність фотогенерації носія в шарах PERC залежить від електричного поля згідно $\beta = AE^n$. Показник n змінюється від 1,5 при $\lambda = 270$ нм до 1,8 при $\lambda = 340$ нм для чистих шарів PERC. Для шарів з невеликою кількістю TNF n змінюється від 1,7 при $\lambda = 270$ нм до 2,2 при $\lambda = 600$ нм, а для шарів з великою кількістю TNF (10 молів %) n не залежить від довжини хвилі і дорівнює 2. Було встановлено, що показник n для шарів PVC дорівнює 2 при $\lambda = 345$ нм. Таким чином, n менше в шарах PERC.

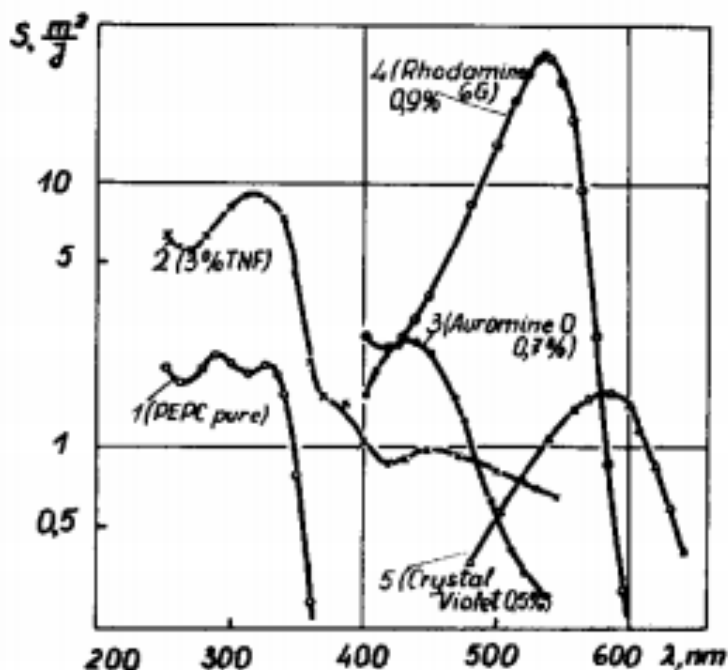


Рисунок 5. – Спектральний розподіл світлочутливості в шарах РЕРС: 1, чистий РЕРС; 2, РЕРС з 3 моля.% TNF; 3, 0,7 моля.% Аураміну О; 4, 0,9 моля.% Родаміну 6G; 5, 0,5 моля.% кришталєво-фіолєтового. Початкова напруженість електричного поля становила 75 В мкм^{-1}

У позитивно зарядженому шарі РЕРС, освітленому світлом довжиною хвилі 290 нм, спостерігався залишковий потенціал, величина якого залежить від товщини шару та техніки приготування і змінюється в широких межах. Наявність позитивного залишкового потенціалу свідчить про захоплення отворів на глибоких рівнях. Було відзначено, що залишковий потенціал слабо залежить від величини початкового потенціалу. Це можна пояснити припущенням, що діапазон носіїв не залежить від електричного поля. З отриманих результатів випливає, що ефективний діапазон отворів у чистому РЕРС або РЕРС з невеликою кількістю TNF (3 моля %) становить від 2,5 до 3 мкм [27].

2.4 ДРЕЙФОВА РУХЛИВІСТЬ НОСІЇВ

Дрейфову рухливість носіїв вимірювали за кінетикою поверхневого потенціалу або від фотоструму під час освітлення коротким імпульсом ($\sim 10^{-7}$ с) сильно поглиненого світла. У першому випадку шар заряджався до необхідного потенціалу, і сигнал реєстрували за допомогою напівпрозорого нерухомого електрода, підключеного через попередній підсилювач до осцилографа. Для вимірювання кінетики фотоструму був використаний комплекс типу "сендвіч" з напівпрозорим електродом Au або Al. Для цього дослідження використовувались як одношарові плівки PERC, так і двошарові структури, що містять додатковий тонкий шар Se (0,2-0,5 мкм). Результати, отримані двома методами, свідчать про хорошу збіжність.

На рисунку 6 представлена дрейфова рухливість шарів PERC. Рухливість дрейфу отвору зменшується зі збільшенням концентрації TNF. У шарах з 10 молями % або більше TNF можна виміряти дрейфуючу рухливість електронів. Збільшення кількості TNF призводить до зростання рухливості електронів, яка стає приблизно рівною дірковій рухливості для 50 молів % TNF.

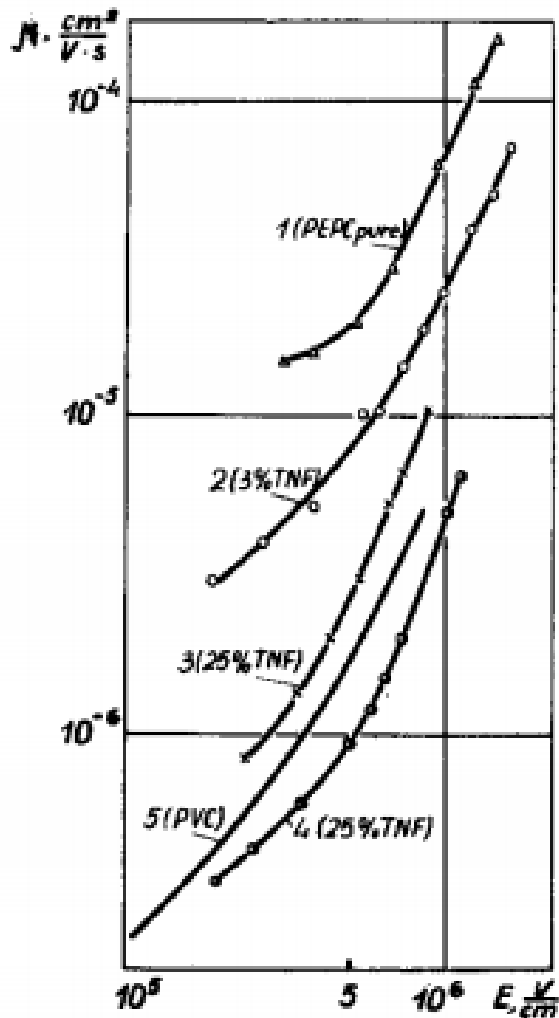


Рисунок 6. – Дрейфова рухливість дірок (1-3) та електронів (4) проти електричного поля в шарах РЕРС: 1, чистий РЕРС $l = 4,5$ мкм; 2, 3 моля % TNF $l = 4$ мкм; 3, 4, 25 молів % TNF; $l = 5$ мкм; 5, чистий PVC

На рисунку 6 також показано залежність від електричного поля рухливості дрейфу отвору в шарах PVC. Встановлено, що рухливість дрейфу отворів у чистому РЕРС значно перевищує рухливість носіїв в PVC. Залежність рухливості дрейфу отвору від температури дотримується експоненціального закону в чистих шарах РЕРС та шарах РЕРС з невеликим додаванням (3 моля %) TNF. Енергія активації в шарах РЕРС змінюється від 0,24 еВ для електричного поля $E = 4,5 \times 10^5$ В см⁻¹ до 0,32 еВ для $E = 1,5 \times 10^5$ В см⁻¹. У шарах PVC енергія активації дрейфу рухливості змінюється від 0,4 до 0,7 еВ, тобто вона набагато більша [28].

2.5 ПІДСУМКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Оптичні властивості та спектральний розподіл люмінесценції в PEPC подібні до тих, що спостерігаються у PVC та карбазолі. Це доводить, що хромофори взаємодіють із квантами світла окремо. Як і PVC, PEPC утворює комплекси з переносом заряду з електроноакцепторними матеріалами, і ці комплекси чутливі до напівпровідника. PEPC також може бути ефективно сенсibilізований органічними барвниками.

Різниця між PEPC та PVC полягає в наступному: у PEPC рухливість носіїв більша, а залежність квантової ефективності фотогенерації носіїв від електричного поля слабша. Ці факти свідчать про те, що бар'єри між окремими кільцями карбазолу менші у PEPC, ніж у PVC. Це можна пояснити різницею в молекулярній структурі цих полімерів. У макромолекулі PVC кільця карбазолу знаходяться близько до основного ланцюга і, отже, вони мають певне положення в молекулі. Вони розташовані по спіралі навколо осі молекули, а площини двох сусідніх кілець не контактують. У молекулі PEPC кільця карбазолу знаходяться далі від основного ланцюга, а одиниця головного ланцюга довша; отже, положення карбазольних кілець у молекулі жорстко не визначені. Це означає, що кільця можуть розташовуватися хаотично в просторі, і сусідні кільця можуть торкатися одне одного. У такому випадку перехід носія з одного кільця в інше вважається більш вірогідним, оскільки відстань між π -електронними системами обох кілець мінімальна.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК МЕЛАНІНУ

3.1 ВСТУП

Меланіни, як пігменти, є важливими біомакромолекулами, які можна знайти в живих організмах, таких як шкіра людини, волосся, око, внутрішнє вухо і навіть мозок. Залежно від складу та структурної різниці їх можна в основному класифікувати на чорний або коричневий азотистий еумеланін, жовту або червонувато-коричневу сірку, що містить феомеланін, і нейромеланін проміжного типу [29]. Цей клас пігментів привертає велику увагу біофізиків завдяки тому, що вони, крім своїх біологічних функцій, виявляють цікаві фізичні властивості. Меланіни продемонстрували відносно високу електропровідність, що призвело до припущення, що вони можуть діяти як аморфні органічні напівпровідники [30]. Подальше дослідження виявило їх поведінку перемикання порогів, що є вирішальним для електронного пристрою [31]. Вони мають сильне широкосмугове видиме ультрафіолетове оптичне поглинання та фотопровідність [32]. Тому вони вважаються органічними напівпровідниками з перспективними майбутніми застосуваннями в матеріалознавстві. Однак основною перешкодою в галузі досліджень було те, що меланіни важко розчиняються у звичайних стандартних розчинниках, ускладнюючи осадження однорідних плівок та їх структурну характеристику. Структура та функціональний зв'язок досі не встановлені через складність системи. Недавні досягнення в галузі виділення, очищення, методів синтезу, методів візуалізації [33], а також різні методи характеристики [34] знову сприяли дослідницькій діяльності в цій цікавій системі. Однак низка питань залишається невирішеними: як експериментальні умови, такі як джерело, очищення, синтез, умови солюбілізації, тонкоплівковий процес і субстрат, можуть врешті-решт вплинути на морфологію плівок меланіну? Деякі розбіжності залишаються невирішеними. Відсутність загальновизнаної моделі, що описує вторинну структуру молекулярних будівельних блоків не є дивною, якщо

врахувати велику кількість просторових конформацій, які можуть прийняти мономері меланіну [34]. Ефективний механізм та поведінка фотопровідності плівок меланіну також є предметом суперечок [35-37].

З технологічної точки зору основна увага приділяється нанесенню тонких плівок на відповідну підкладку. Потрапивши в розчин, органічні тонкі плівки досить легко обробляти без необхідності високого вакууму, як інші неорганічні тонкі плівки. Однак властивості плівок меланіну важко контролювати через їх значну залежність від розчинника, методів приготування та субстратів. Методи лиття або нанесення покриттів є одними з найбільш часто використовуваних [38,39], але вони не можуть гарантувати загальної однорідності плівок, головним чином через недоступність легко випаровуваних розчинників для меланіну. Триває пошук відповідного розчинника, і зовсім недавня робота з використанням розчину аміаку як розчинника дала досить однорідну плівку в мікромасштабі [40]. Електрохімічне осадження також застосовувалось з обмеженням товщини плівки та переваги підкладки [37,41].

3.2 МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК

Морфологія тонких плівок меланіну досить різноманітна. Наприклад, було показано, що природний меланін, отриманий із *Sepia officinalis*, має сферичні агрегати з розмірами 100–200 нм. Цю сукупну морфологію було запропоновано складати з невеликих площинних олігомерів. З метою покращення якості плівок з точки зору рівномірності та однорідності пропонується осадження синтетичного меланіну з органічних розчинників, а плівки без мікророзмірної агломератної структури досягаються за допомогою розчину аміаку. Було показано, що подальші вдосконалення можна отримати шляхом розпилення, що дозволяє отримати порівняно товсту і однорідну плівку у порівнянні з іншими стандартними методами осадження з однаковими умовами розчинника.

На рисунку 7 представлені SEM-зображення синтетичних плівок меланіну з розчину DMSO, вирощених або порошкоподібною суспензією (рис. 7 (а)), або краплинним литтям (рис. 7 (б)) порівняно з розпиленням (рис. 7 (в) і (г)).

Подивившись зображення SEM, ми бачимо, що хоча плівка, отримана суспензією, має грубу морфологічну структуру, обидві плівки, приготовані методом краплинного лиття та осадження розпиленням, мають відносно рівні поверхні. Плівка, приготовлена методом краплинного лиття, представляє великі заповнювачі з гладкою поверхнею, покритою кількома отворами, ймовірно через випаровування крапель розчинника. Плівка, приготовлена методом розпиленням, показує відносно рівну та однорідну поверхню без таких отворів [40].

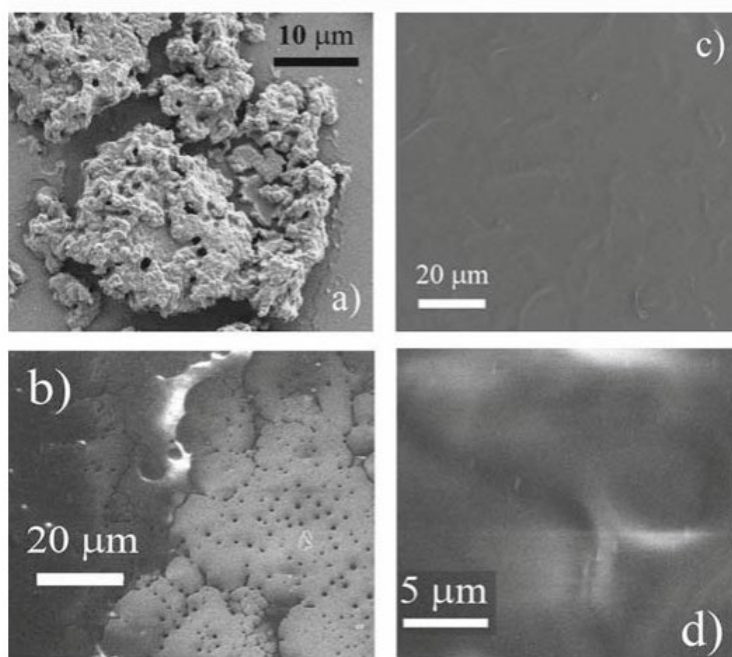


Рисунок 7. – Порівняння морфологій меланінової плівки (SEM-зображення), отриманих різними методами осадження: порошок, суспендований на розчиннику після випаровування розчинника (а), лиття по краплях (б), розпилення (с) та (г). Плівки меланіну наносяться на скляну підкладку

3.3 ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Електрична поведінка синтетичних меланінових плівок була досліджена у вакуумі, щоб запобігти будь-якому можливому впливу від вологості навколишнього середовища, як це повідомлялося для товстих зразків меланіну (гранул), приготованих з порошків.

Опір R як функцію температури вимірювали під час одного безперервного циклу, спочатку нагріваючи зразок від 310K до верхньої температури, T_f , а потім охолоджуючи до RT. Значення T_f впливає на електричну поведінку наших плівок меланіну. Насправді, до $T_f = 375K$, значення R , виміряні під час нагрівання, практично збігалися з показниками охолодження. Навпаки, піднімаючи температуру до $T_f = 475K$, спостерігався гістерезис на кривих $R(T)$, при цьому значення $R(T)$, виміряні під час охолодження, завжди були нижчими, ніж значення нагрівання, як видно з рисунка 8. Однак, гістерезис має тенденцію до зменшення, а потім до зникнення, повторюючи весь цикл вимірювань. Більше того, від RT до 475K опір зменшується на три порядки або більше (залежно від плівки меланіну), що свідчить про напівпровідникову поведінку. Однак опір, що виявляється іншими тонкими плівками, відрізняється як від опору об'ємного неорганічного напівпровідника, так і від одержуваного товстими зразками (гранулами) із стиснених порошків меланіну. Пояснення електричних властивостей тонких плівок може бути зроблено при припущенні існування двох типів води в структурі меланіну, як запропоновано в дослідженні. Було припущено існування легкої води, яка слабо пов'язана з пористою структурою, і жорсткої води, міцно пов'язаної і тісно пов'язаної з макромолекулою. Слабо пов'язану воду можна видалити тривалим висушуванням зразків вище 315K, тоді як для видалення сильно пов'язаної води потрібні більш високі температури. Зміна нахилу кривої R відбувається близько 400K, тобто вище температури для легкої десорбції води, але все ще значно нижче необхідної для видалення сильно зв'язаної води. Електрична

провідність, яка спостерігається у всіх зразках, може бути пов'язана з незворотним механізмом легкої десорбції води з подальшою зміною структури, що впливає на електричну поведінку. Насправді, від RT до $380\text{--}400\text{K}$ опір зменшиться через підвищення щільності носія, тоді як десорбція води матиме незначні наслідки для електропровідності. Цей факт підтверджується повною оборотністю кривої $R(T)$ в залежності від температури до $T_f = 375\text{K}$. При більш високих температурах електронна щільність ще більше зростатиме разом із вищою швидкістю легкої десорбції води з молекул меланіну. Ці молекули води назавжди втрачаються плівкою меланіну, оскільки електрична характеристика проводиться в умовах високого вакууму, що пояснює появу гістерезису. Така поведінка зберігається, навіть якщо зменшується її амплітуда, до тих пір, поки легка вода пов'язана з молекулою меланіну. Після повного видалення крива $R(T)$ перестає змінюватися. Варто зазначити, що електрична поведінка відрізняється від поведінки меланіну, приготовленого стисненням порошком (гранулами), де електронний транспорт, ймовірно, контролюється процесом провідності у воді, поглиненій об'ємною структурою матеріалу. Насправді гранули меланіну демонструють як високу чутливість до вологості навколишнього середовища, так і гістерезисну поведінку R . Для гранул меланіну значення R при RT в кінці охолодження вище, ніж вимірюване під час нагрівання. Ефекти висихання матеріалу можуть легко пояснити таку поведінку. Більше того, молекулярна структура плівок відрізняється від структури гранульованого меланіну (об'ємна система), що ускладнює будь-яке пряме порівняння властивостей електричної та температурної залежності, виявлених двома видами меланіну [42].

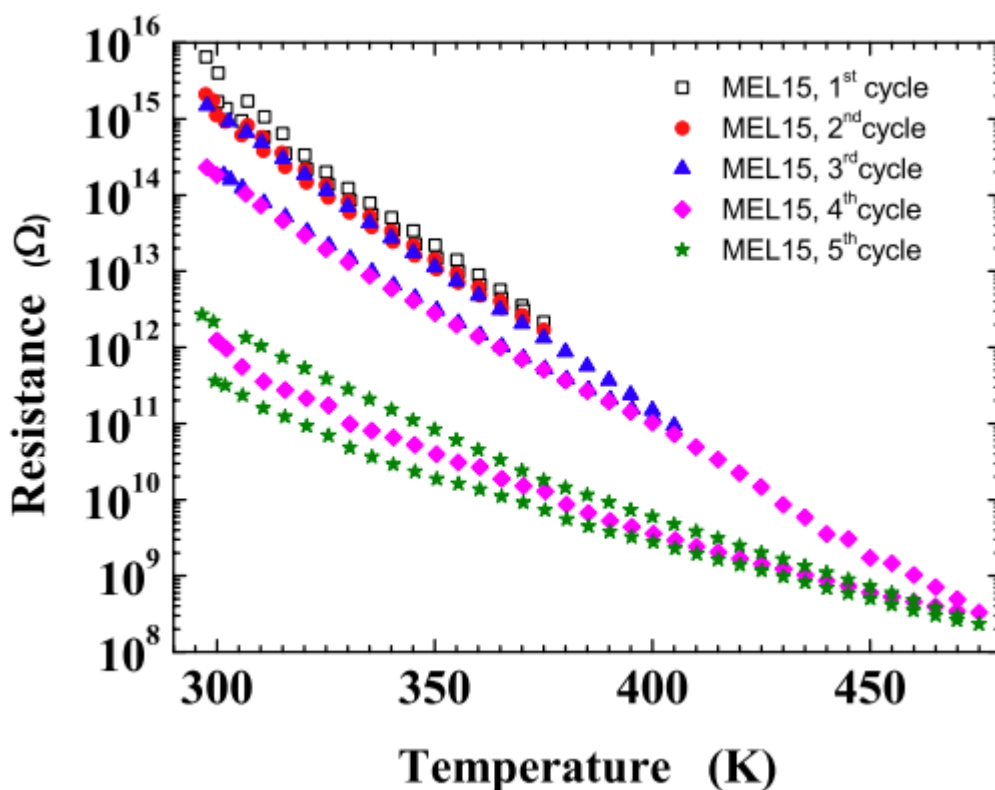


Рисунок 8. – Опір як функція температури тонкої плівки протягом декількох циклів нагрівання та охолодження

3.4 ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ

Повідомлялося, що оптичні спектри поглинання меланіну у стані розчину демонструють широкосмугове ультрафіолетове та видиме поглинання. На рисунку 9 представлені спектри оптичної щільності плівки еумеланіну (товстої (800 нм) і тонкої (80 нм)), вирощеної на скляній підкладці, що простягається до ближньої інфрачервоної області. Загальна форма кривої подібна до форми звітних зразків розчину. Теоретичні інтерпретації цієї особливості поглинання меланіну спираються на повне знання вторинної структури меланіну. Деякі теоретичні дослідження, присвячені молекулярним будівельним блокам, припустили, що оптична щільність може змінюватися по відношенню до різних складових груп та ступеня хімічного розладу (хімічно відмінний склад макромолекул). Нещодавня

модель досить успішно пояснила особливість поглинання колекцією структурно дещо інших, але енергетично еквівалентних тетрамерів. Такі компоненти випадковим чином складаються між собою, що призводить до широкого безхарактерного поглинання.

Нормалізовані спектри щодо товщини плівок показані на вставці. Зростання коефіцієнта поглинання в області вищих довжин хвиль очевидно. Розсіяння домінує у частині з більшою енергією, чим товщий зразок, тим сильніший ефект, як спостерігається з кривої товстого зразка. Впринципі, на противагу застосуванню до аморфних напівпровідників, метод Таука не може бути використаний для меланіну для отримання точної інформації про заборонену зону. Альтернативний метод із використанням фотопіроелектричного вимірювання забезпечив ширину зазору 1,7 еВ шляхом виведення параметрів оптичного поглинання. Однак оптичні зазори не можуть бути співвіднесені з транспортними зазорами в молекулярних твердих тілах через екситонний характер оптичного поглинання. У такому випадку слід враховувати енергію зв'язку екситону [43].

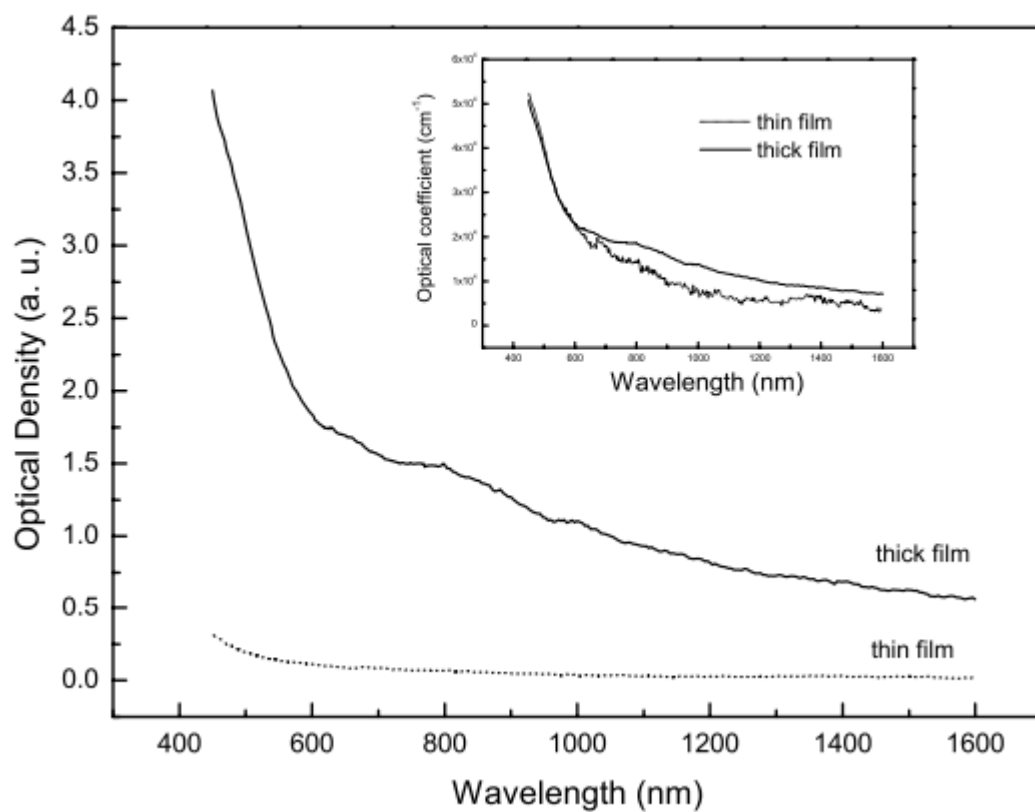


Рисунок 9. – Спектри поглинання плівки еумеланіну (товстої та тонкої) у видимій та ближній інфрачервоній області. На вставці представлені криві коефіцієнта поглинання, нормовані щодо товщини плівки

РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ MACE

Контрольоване утворення пористості та шорсткості у Si привернуло значну увагу, а нанорозмірний Si у вигляді нанокристалів та мезопористих аналогів успішно застосований в фотоелектриці, зондуванні та оптоелектроніці. Si NW можна вирощувати, використовуючи підходи знизу вгору, і було показано, що вони є ефективними будівельними блоками в нанoeлектронних пристроях. На сьогоднішній день дуже добре відоме пористе напівпровідникове формування за допомогою електрохімічних та хімічних засобів і були встановлені основи електрохімічних та суміжних методів ізотропного та кристалографічно керованого травлення кремнію та інших напівпровідників. Відкриття нанопористого Si, що випромінює світло, спричинило дослідження пороутворення в напівпровідниках III-V та інших напівпровідниках групи IV та II – VI. Низька вартість і простота травлення дозволяють виготовляти Si з різними структурно-залежними властивостями, корисними для різних застосувань в оптичних та фотоелектричних матеріалах, мікро- та оптоелектроніці, а також хімічних та біологічних датчиках, завдяки його біосумісності. Для термоелектричних приладів на основі Si конструкція його структури для зміни дисперсії фононів шляхом обмеження, поверхневого розсіювання та інших процесів є корисною для контролю теплопровідності [44].

MACE-травлення передбачає осадження металу на підкладці Si з іона металу, що містить розчин HF. На рисунку 10 показано частинку Ag, що осіла на поверхні Si перед травленням. Осадження металу таким чином є локалізованим хімічним окислювально-відновним процесом, при якому на поверхні Si одночасно відбуваються як анодні, так і катодні процеси. Основною перевагою, пов'язаною з цим методом, є контроль за напрямом росту та рівнями легування сформованих NW Si - рівень легування встановлюється зростанням субстрату і не класифікується від маси до поверхні.

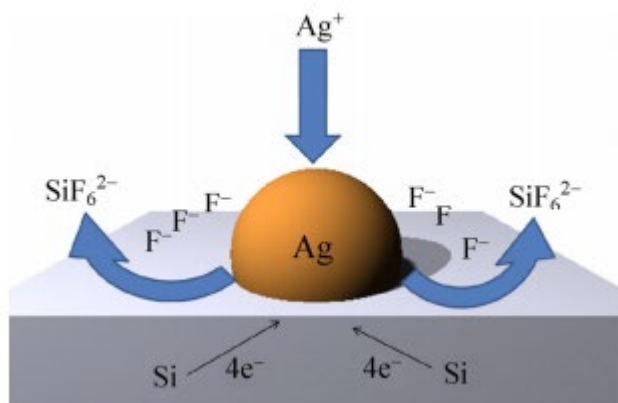
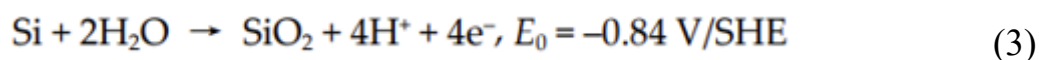
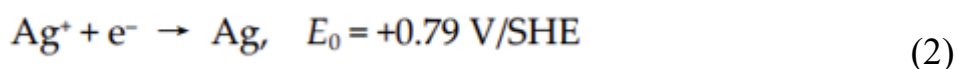
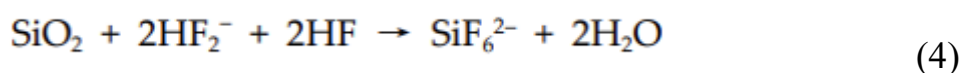


Рисунок 10. – Схема процесу безелектронного осадження металу

Катодна реакція відновлення Ag^+ та анодна реакція окислення Si такі - (2) та (3):



Оксиди Si витравлені HF і розчинені у водному розчині (4):



Виробництво Si NW можна розділити на дві основні категорії. Перший із цих підходів визначається як зверху вниз і включає різні методи травлення, описані раніше в цьому огляді. Альтернативний підхід полягає у формуванні нанодротів із використанням методів знизу вгору. Найпоширеніший із цих методів включає використання металевого каталізатора для ініціювання методу росту VLS. Si NW утворюються шляхом введення джерела пари Si (зазвичай силану) з отриманими

діаметрами NW, що визначаються розміром рідкого металевого NP каталізатора [45].

Електрохімічні методи отримання Si NW не вимагають літографії і особливо цікаві для отримання більших обсягів Si NW завдяки перевагам великих масштабів, низькій вартості виготовлення та відносній простоті обробки. Також повідомлялося, що NW, приготовані за допомогою VLS та оксидними методами росту, слабо прикріплені та не мають хорошого електричного контакту зі струмоприймачем. Зразки зображень вироблених MAC Si NW показані на рис. 11. Рис. 11 (a) - Si NW, виготовлені на 2-дюймовій підкладці, що демонструє антирефлексну природу NW. Рисунок 11 (b) - це зображення просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (HRTEM) зображення травленого MAC Si NW із врізкою дифракції електронів, що показує монокристалічну природу Si NW, яку тепер можна застосовувати для вирощування рівномірності довжини та морфології боковин стінок на великих площах пластин. Зображення поперечного перерізу електронною мікроскопією (SEM) витравлених MAC Si NW (рис. 11 (c)) показує рівномірну довжину Si NWS та характерне злипання NW на їх кінчиках. На рисунках 11 (d) – 11 (k) представлені види площини та поперечні перерізи SEM-зображень Si NW, витравлених із низьколегованих пластин Si та високолегованих пластин Si, і стає зрозумілим, що в цьому процесі MAC, навіть без умов контрольованого освітлення, що тип допінгу та концентрація конкретно впливають на утворення пористості в межах NW - аналогія пористого кремнію полягає в тому, що ділянки інтерпору витравлюються далі, але контрольовано, навіть у випадку травлення MAC [46].

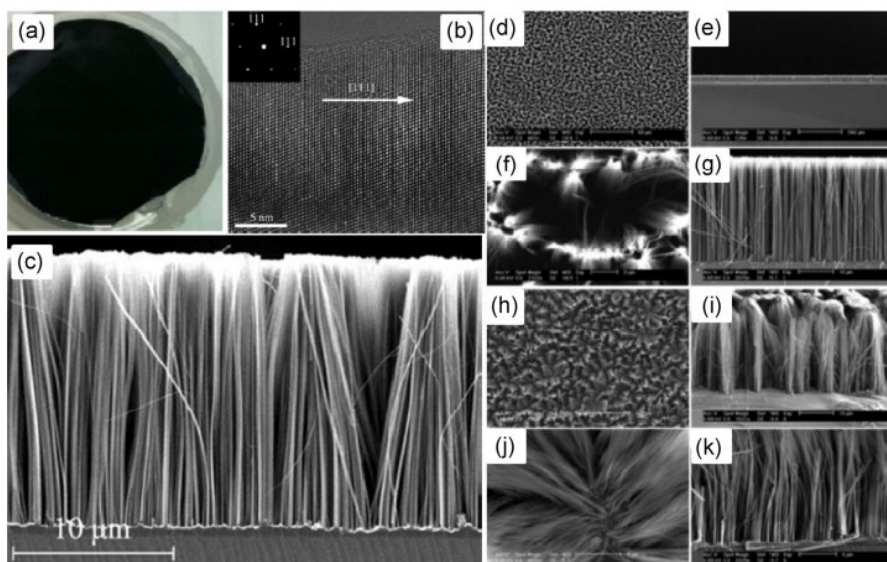


Рисунок 11. – (a) Фотографія вироблених MAC Si NW на пластині Si. (b) HRTEM-зображення Si NW та його дифракційну картину електронів (вставка). (c) Поперечний переріз SEM-зображення Si NW, виготовленого на пластині р-типу 7–14 Ом · см Si (100). Зображення на ПЕМ Si NW (d) - (g) із слаболегованої пластини Si та (h) - (k) із сильно легованої пластини Si

Травлення Si у присутності HF та H_2O_2 також базується на локалізованих мікроскопічних електрохімічних процесах. У HF – H_2O_2 – H_2O (1/5/10) швидкість травлення кремнію низька і коливається від 8 до 15 нм хв⁻¹, коли температура розчину зростає від 20 до 40 °C. У присутності пористого Si швидкість травлення різко зростає на 2 порядки при ~ 1 мкм хв⁻¹.

Встановлено, що вплив складу травильного розчину є важливим параметром хімічного травлення Si за допомогою металу. У випадку травлення Si за допомогою HF – H_2O_2 за допомогою Ag за рахунок зміни складу розчину для травлення можна отримати велику різноманітність морфологій поверхні. Оскільки склад варіюється від високого до низького співвідношення HF / H_2O_2 , отримують мезопори, конусоподібні макропори, кратери та зрештою гладкі поверхні. Різні морфології поверхні походять від локалізації струму впорскуваної дірки на рівні наночастинок Ag. Прогресуюча дифузія струму подалі від наночастинок відбувається внаслідок

утворення оксидного шару на межі розділу Ag / Si при зменшенні концентрації HF. Отвори можуть досягати стінок пор і утворювати мікропористий Si, оскільки струм поширення нижче критичної щільності струму при низькій концентрації HF [47].

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виготовлення зразків були взяті наступні параметри пластин:

n-тип	n-тип	p-тип
2-3 Ом * см	16-20 Ом * см	КДБ 7.5

1. Очистка пластин.

Розчин з 25% розчину аміаку (200 мл), перекису водороду (100мл) та води (загальний об'єм 1400 мл рідини) при 75° С 15 хв.

2. Створення текстурованого пористого кремнію в двостадійному процесі:

1 стадія: осадження наночастинок Ag.

Розчин 1: HF(4,8%) : AgNO₃ (0,005%) : H₂O₂ (0,3%) : H₂O (10,686 мл 4,8%-ого розчину плавикової кислоти, 0,0425 г 0,005%-ого нітрату срібла, 1,214 мл 0,3% перекису водороду та 38,100 мл води), загальна ємність 50 мл; час витримки 5 хв.

2 стадія: створення пористого шару.

Розчин 2: HF(4,8%) : H₂O₂ (0,3%) : H₂O (10,686 мл 4,8%-ого розчину плавикової кислоти, 1,214 мл 0,3% перекису водороду та 38,100 мл води), загальна ємність 50 мл; час витримки 30 хвилин.

3. Створення пористого кремнію за допомогою хімічного травлення:

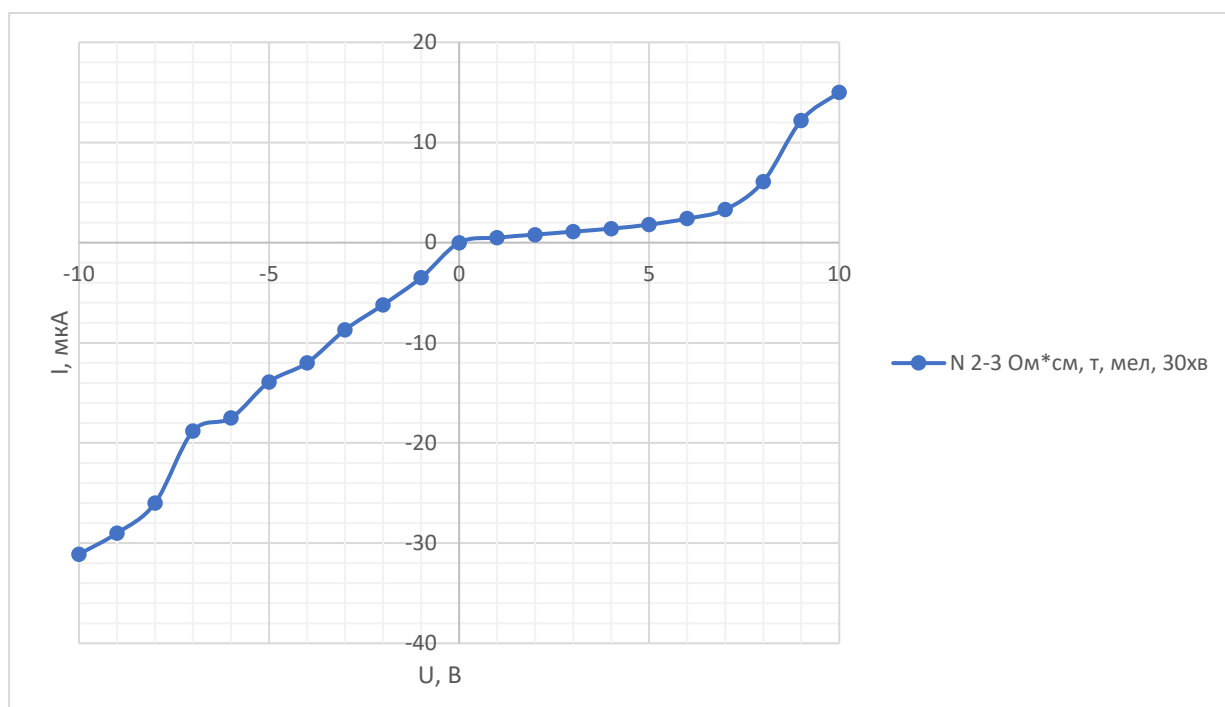
n-Si 10 c NaNO₂ + HF (2г NaNO₂ 100 мл HF 20 мл води)

p-Si 10 c NaNO₂ + HF (2г NaNO₂ 100 мл HF 20 мл води)

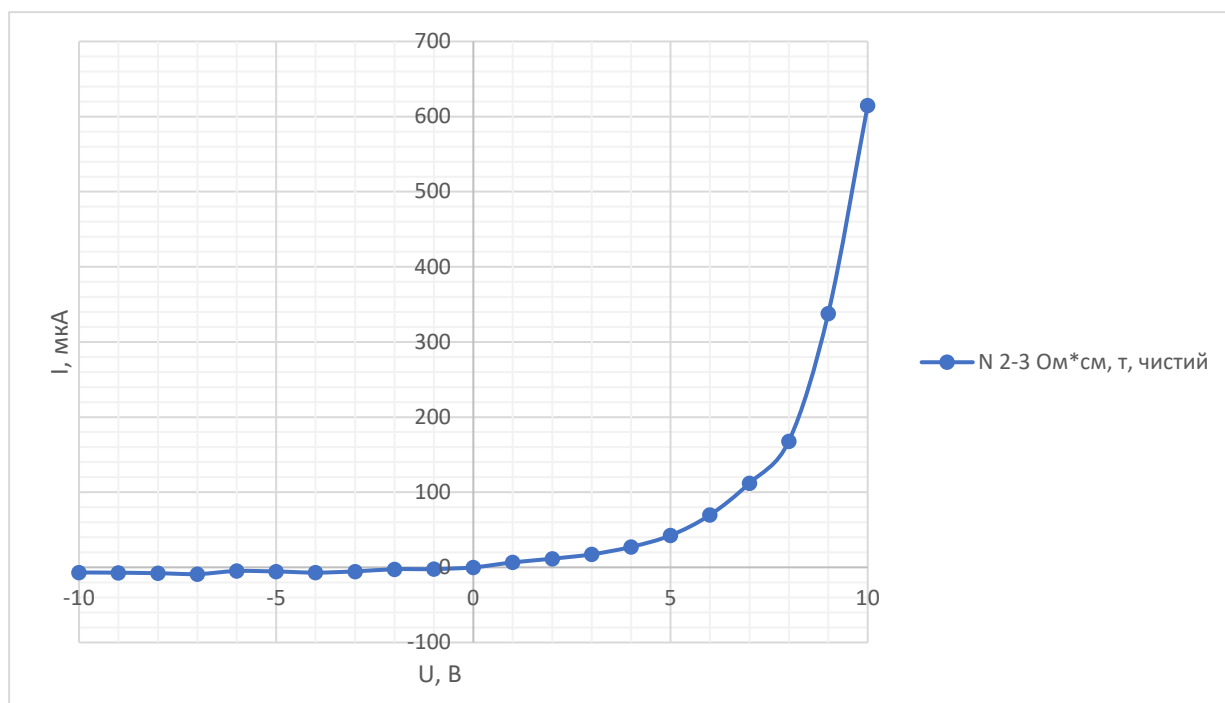
4. Нанесення шару меланіну.

5. Нанесення контактів.

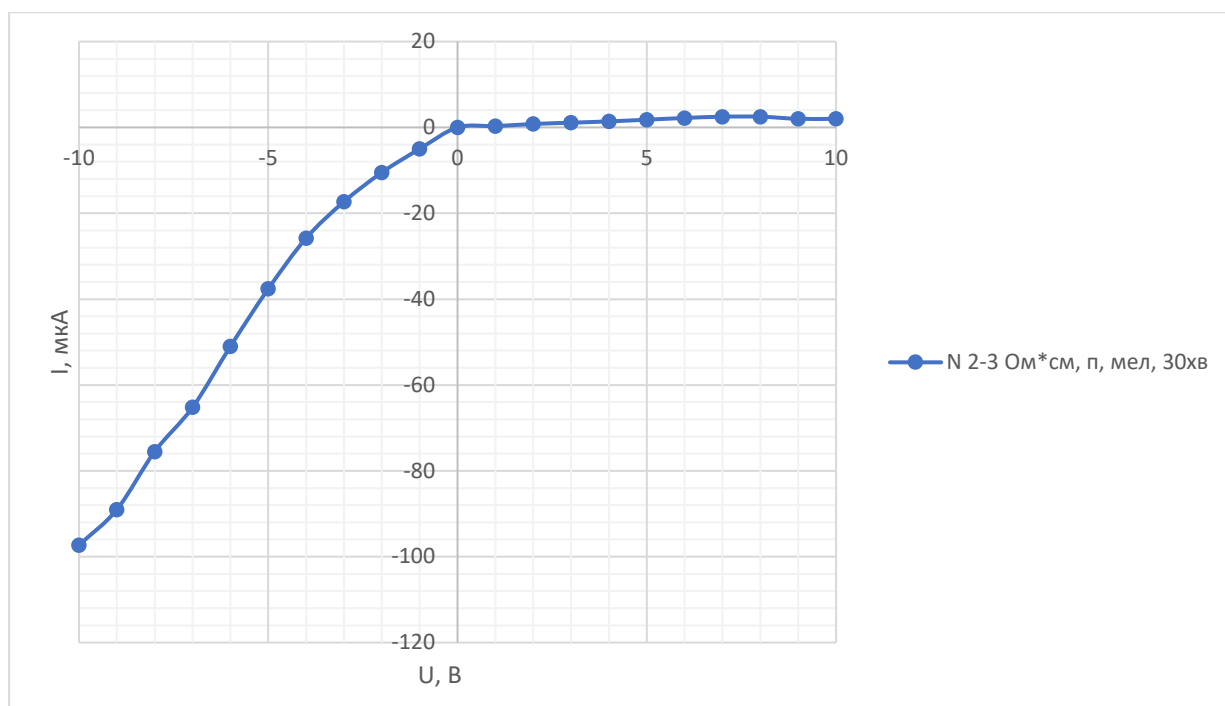
Розрахунки:



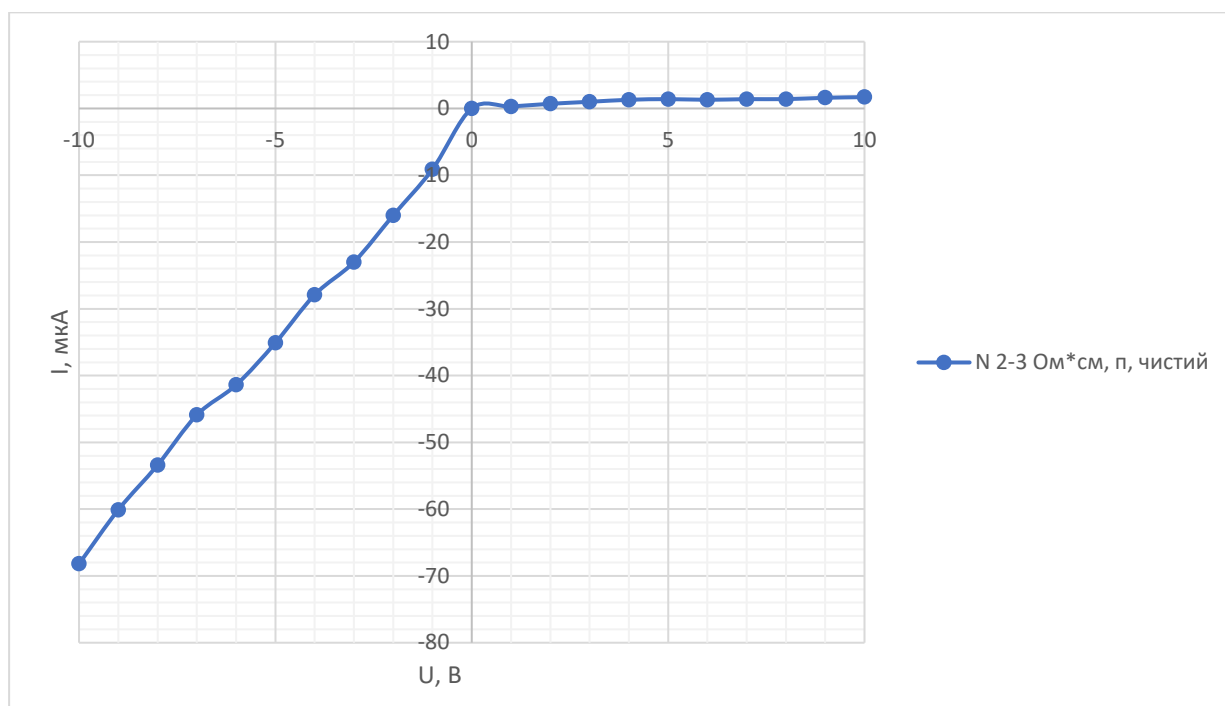
Графік 1. ВАХ N 2-3 Ом * см, текстурований, з меланіном, 30хв



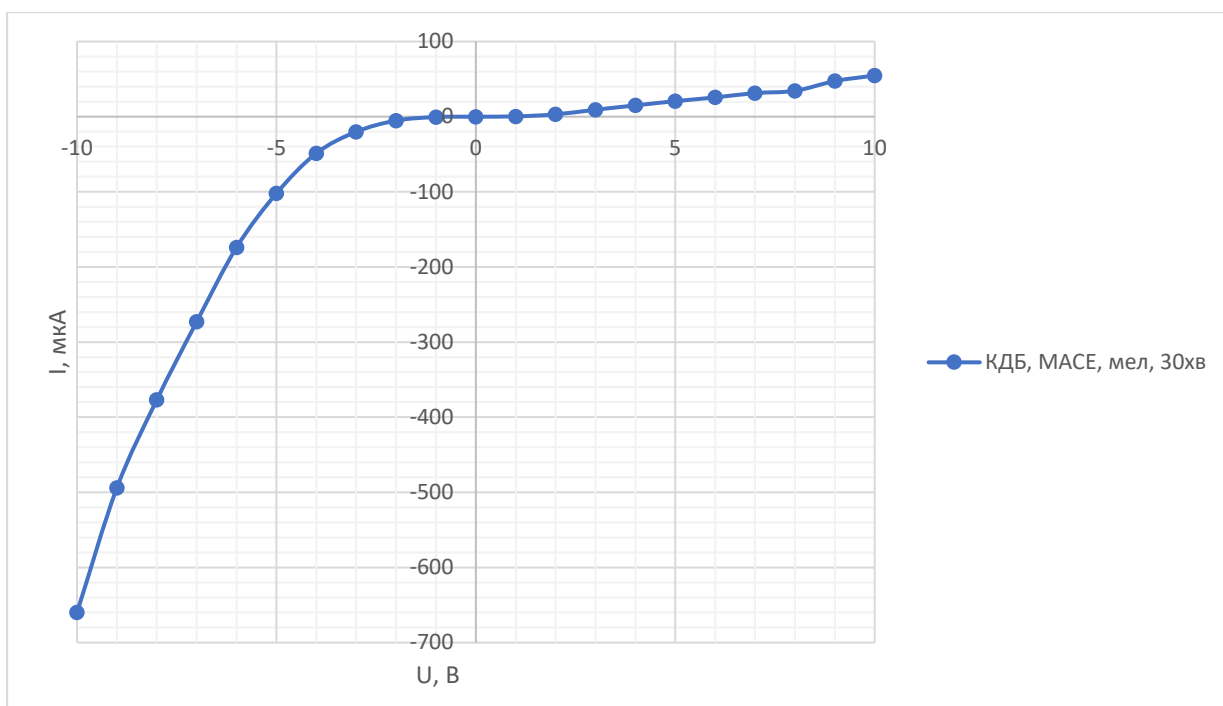
Графік 2. ВАХ N 2-3 Ом * см, текстурований, чистий



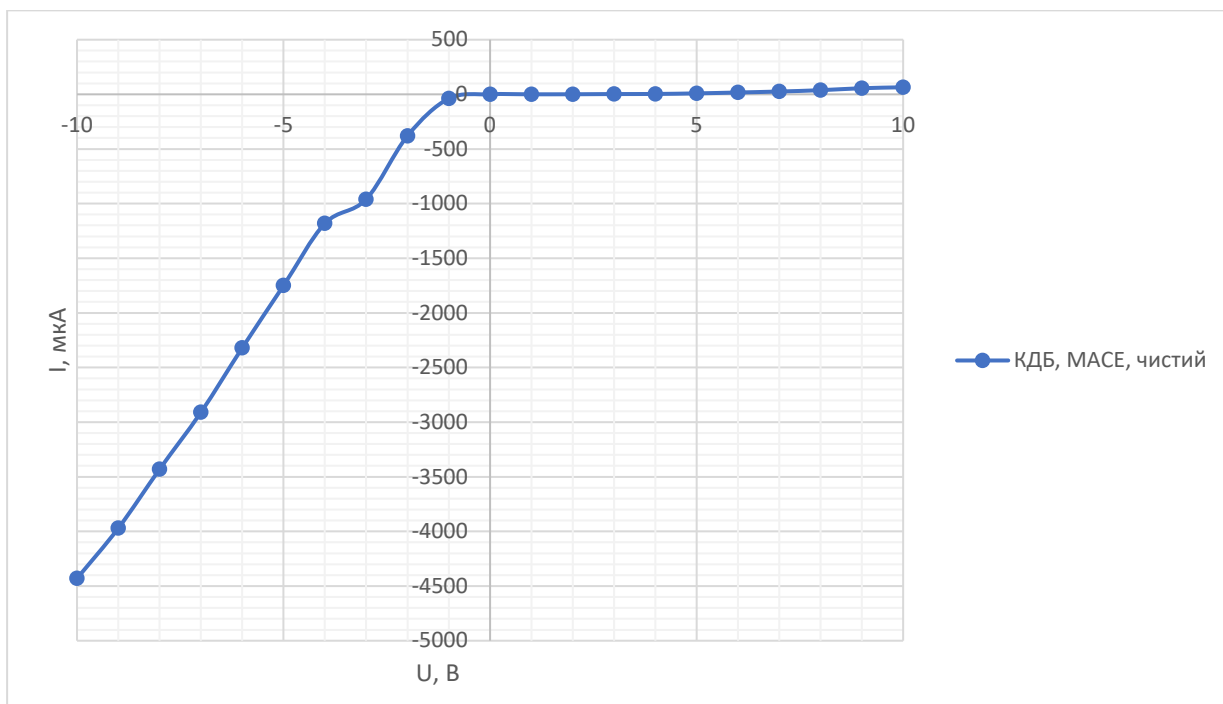
Графік 3. ВАХ N 2-3 Ом * см, пористий, з меланіном, 30хв



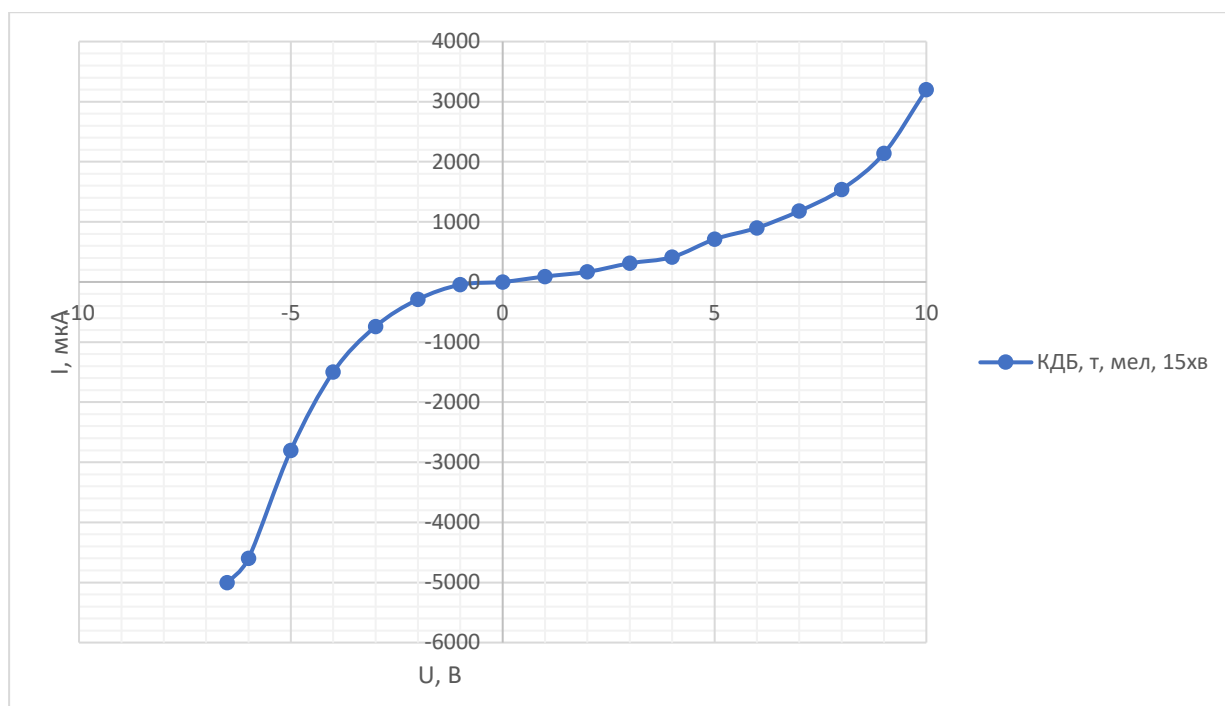
Графік 4. ВАХ N 2-3 Ом * см, пористий, чистий



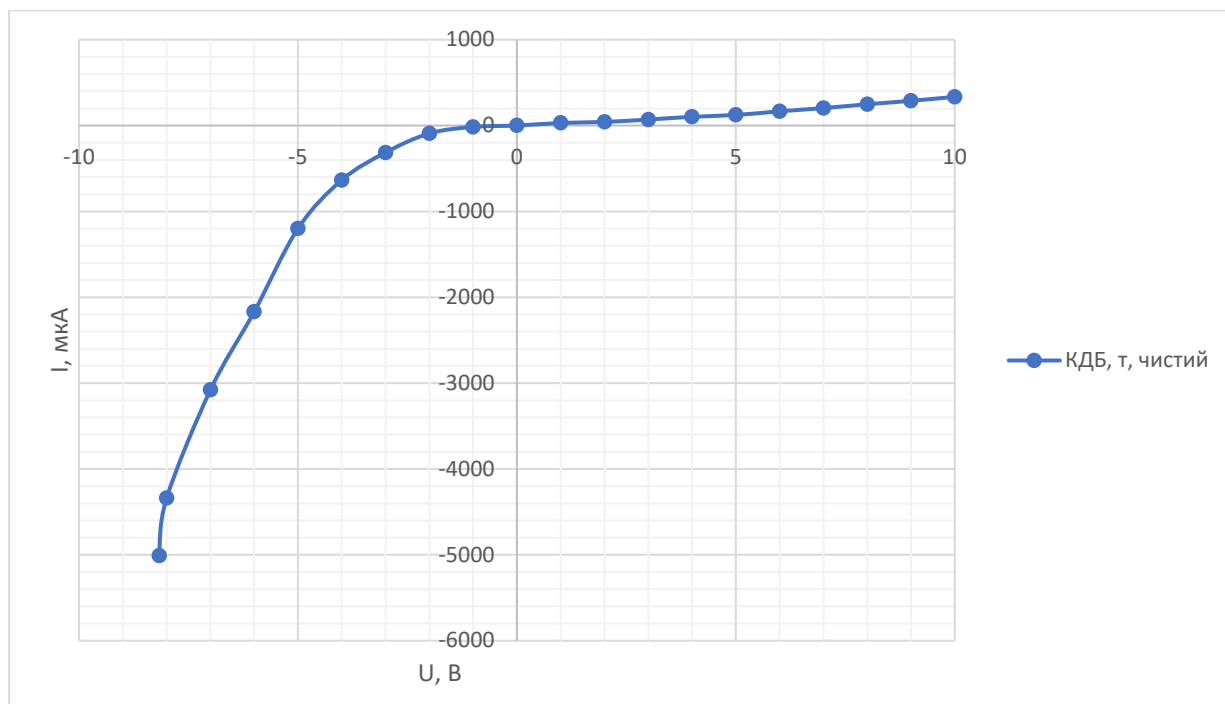
Графік 5. ВАХ КДБ, МАСЕ, з меланіном, 30хв



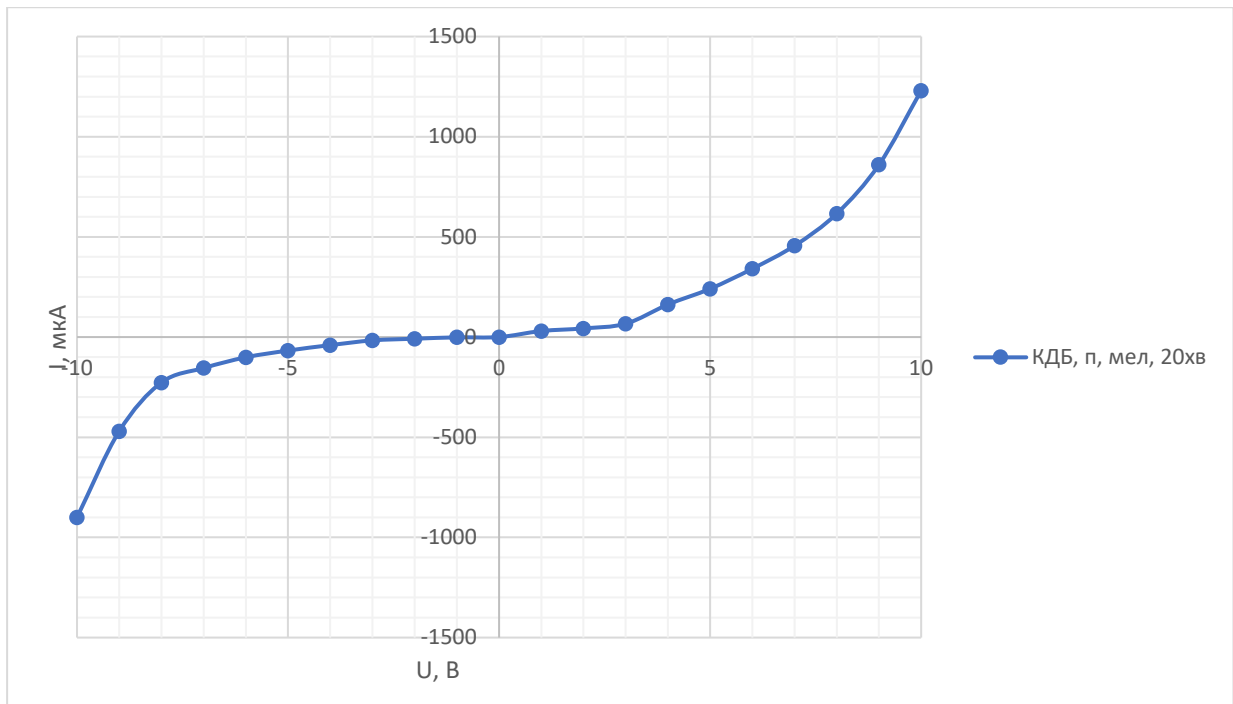
Графік 6. ВАХ КДБ, МАСЕ, чистий



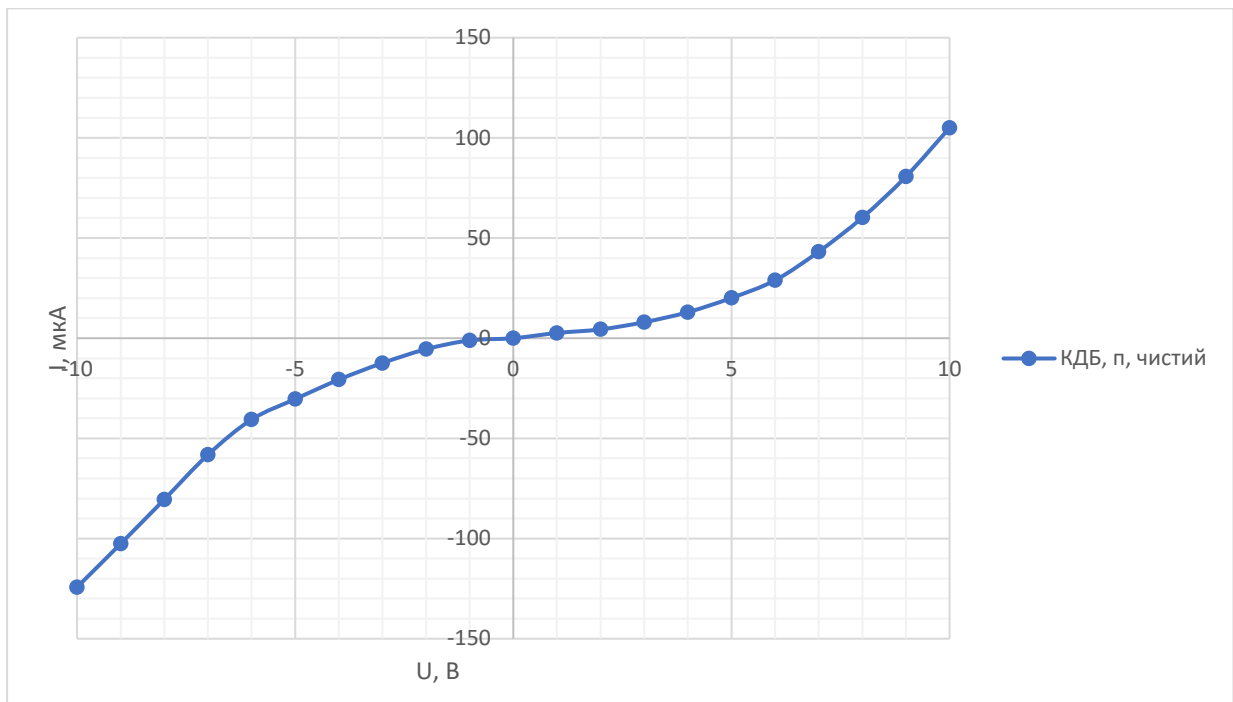
Графік 7. ВАХ КДБ, текстурований, з меланіном, 15хв



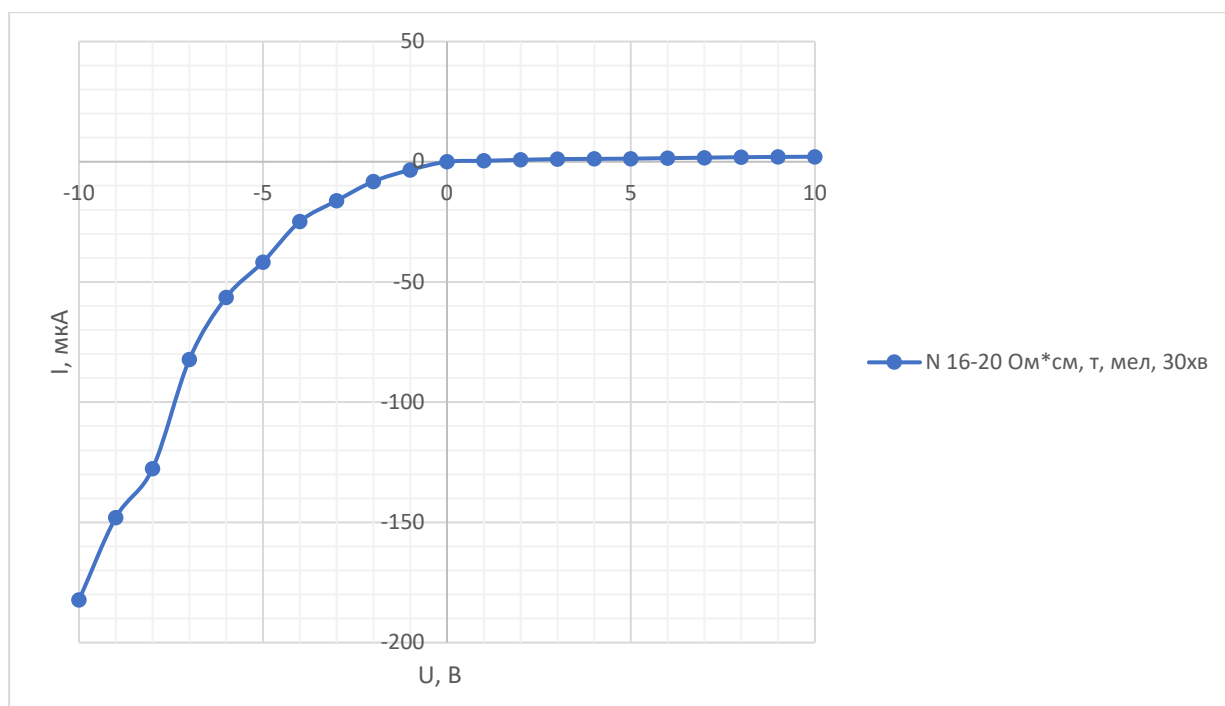
Графік 8. ВАХ КДБ, текстурований, чистий



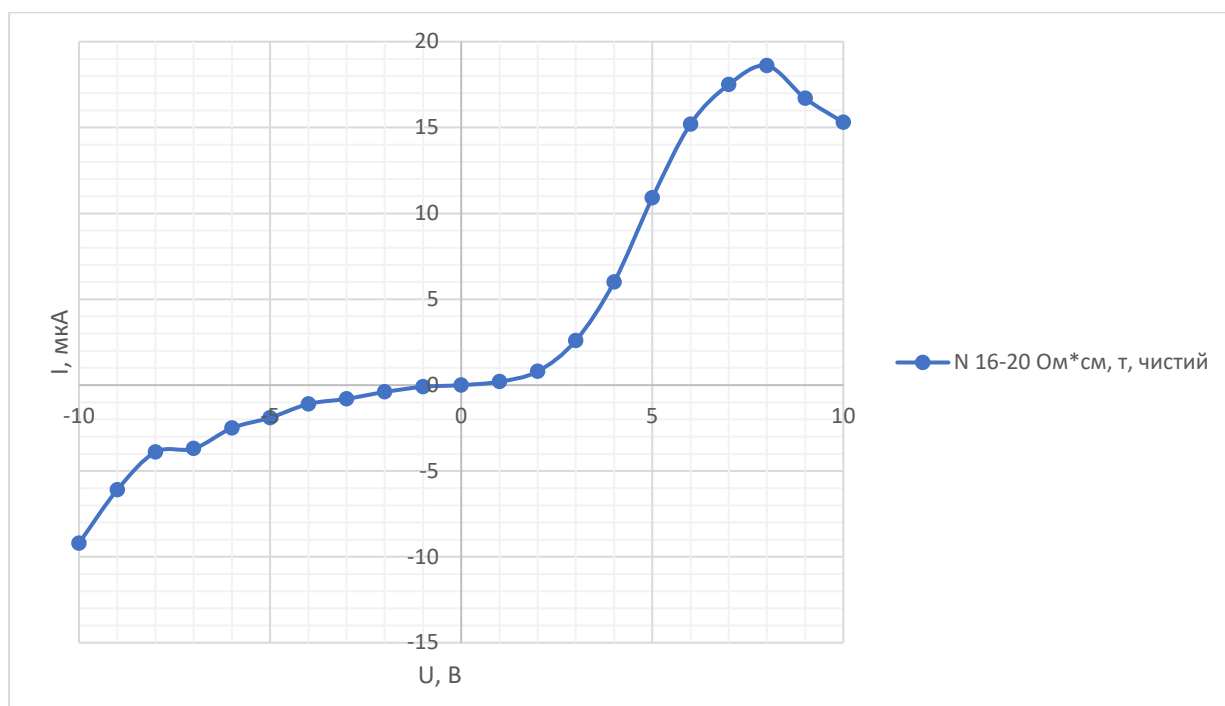
Графік 9. ВАХ КДБ, пористий, з меланіном, 20хв



Графік 10. ВАХ КДБ, пористий, чистий



Графік 11. ВАХ N 16-20 Ом * см, текстуrowаний, з меланіном, 30хв



Графік 12. ВАХ N 16-20 Ом * см, текстуrowаний, чистий

Таблиця 1. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 2-3 Ом * см, текстурований, з меланіном, 30хв

U, В	I, мкА
-10	-31,1
-9	-29
-8	-26
-7	-18,8
-6	-17,5
-5	-13,9
-4	-12
-3	-8,7
-2	-6,2
-1	-3,5
0	0
1	0,5
2	0,8
3	1,1
4	1,4
5	1,8
6	2,4
7	3,3
8	6,1
9	12,2
10	15

Таблиця 2. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 2-3 Ом * см, текстурований, чистий

U, В	I, мкА
-10	-6,8
-9	-7,1
-8	-7,8
-7	-8,9
-6	-4,9
-5	-5,5
-4	-7
-3	-5,4
-2	-2,5
-1	-2,3
0	0
1	6,6
2	11,5
3	17,3
4	27,2
5	42,5
6	69,7
7	112
8	168
9	338
10	615

Таблиця 3. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 2-3 Ом * см, пористий, з меланіном, 30хв

U, В	I, мкА
-10	-97,3
-9	-89
-8	-75,5
-7	-65,2
-6	-51
-5	-37,6
-4	-25,8
-3	-17,3
-2	-10,5
-1	-5
0	0
1	0,3
2	0,8
3	1,1
4	1,4
5	1,8
6	2,2
7	2,5
8	2,5
9	2
10	2

Таблиця 4. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 2-3 Ом * см, пористий, чистий

U, В	I, мкА
-10	-68,2
-9	-60,1
-8	-53,4
-7	-45,9
-6	-41,4
-5	-35,1
-4	-27,9
-3	-23
-2	-16
-1	-9,1
0	0
1	0,3
2	0,7
3	1
4	1,3
5	1,4
6	1,3
7	1,4
8	1,4
9	1,6
10	1,7

Таблиця 5. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, МАСЕ, з меланіном, 30хв

U, В	I, мкА
-10	-660
-9	-494
-8	-377
-7	-273
-6	-174
-5	-102,1
-4	-48,7
-3	-20,1
-2	-5,2
-1	-0,5
0	0
1	0,4
2	3,1
3	9,3
4	15
5	20,7
6	25,6
7	31,4
8	34,4
9	47,4
10	54,8

Таблиця 6. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, МАСЕ, чистий

U, В	I, мкА
-10	-4430
-9	-3970
-8	-3430
-7	-2910
-6	-2320
-5	-1750
-4	-1182
-3	-960
-2	-380
-1	-39
0	0
1	0,2
2	0,6
3	2,6
4	3,4
5	8,7
6	16,7
7	25,7
8	37,8
9	56
10	64,5

Таблиця 7. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, текстурований, з меланіном, 15хв

U, В	I, мкА
-6,5	-5000
-6	-4600
-5	-2800
-4	-1500
-3	-740
-2	-290
-1	-46
0	0
1	91
2	168
3	311
4	413
5	711
6	900
7	1180
8	1540
9	2140
10	3200

Таблиця 8. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, текстурований, чистий

U, В	I, мкА
-8,17	-5010
-8	-4340
-7	-3080
-6	-2170
-5	-1200
-4	-635
-3	-314
-2	-92,2
-1	-16
0	0
1	30
2	42
3	70
4	102
5	123
6	166
7	203
8	248
9	288
10	334

Таблиця 9. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, пористий, з меланіном, 20хв

U, В	I, мкА
-10	-900
-9	-470
-8	-227
-7	-154,7
-6	-101
-5	-67,4
-4	-40,3
-3	-16,6
-2	-8,3
-1	-1,4
0	0
1	30
2	43,3
3	66,7
4	162,5
5	241
6	341
7	456
8	616
9	860
10	1230

Таблиця 10. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку КДБ, пористий, чистий

U, В	I, мкА
-10	-124,3
-9	-102,6
-8	-80,5
-7	-58,2
-6	-40,6
-5	-30,4
-4	-20,7
-3	-12,4
-2	-5,5
-1	-1,1
0	0
1	2,6
2	4,4
3	8
4	13
5	20,1
6	28,9
7	43,2
8	60,2
9	80,7
10	105

Таблиця 11. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 16-20 Ом * см, текстурований, з меланіном, 30хв

U, В	I, мкА
-10	-182,3
-9	-148
-8	-127,6
-7	-82,2
-6	-56,4
-5	-41,7
-4	-24,9
-3	-16,2
-2	-8,2
-1	-3,4
0	0
1	0,4
2	0,8
3	1,1
4	1,2
5	1,3
6	1,5
7	1,7
8	1,9
9	2
10	2,1

Таблиця 12. – Значення прямого та зворотнього струму й напруги зразку N 16-20 Ом * см, текстурований, чистий

U, В	I, мкА
-10	-9,2
-9	-6,1
-8	-3,9
-7	-3,7
-6	-2,5
-5	-1,9
-4	-1,1
-3	-0,8
-2	-0,4
-1	-0,1
0	0
1	0,2
2	0,8
3	2,6
4	6
5	10,9
6	15,2
7	17,5
8	18,6
9	16,7
10	15,3

Тепер, маючи діодні вольт-амперні характеристики зразків, можемо розрахувати коефіцієнти випрямлення для кожного зразку за наступною формулою:

$$\mu = \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{зв}}}$$

де $I_{\text{пр}}$ – прямий струм при прямій напрузі +5В;

$I_{\text{зв}}$ – зворотній струм при напрузі -5В.

Таблиця 13. – Розраховані коефіцієнти випрямлення для кожного зразку

Зразок	Коефіцієнт випрямлення
N 2-3 Ом * см, текстурований, з меланіном, 30хв	0,129
N 2-3 Ом * см, текстурований, чистий	7,727
N 2-3 Ом * см, пористий, з меланіном, 30хв	0,047
N 2-3 Ом * см, пористий, чистий	0,039
КДБ, МАСЕ, з меланіном, 30хв	0,203
КДБ, МАСЕ, чистий	0,005
КДБ, текстурований, з меланіном, 15хв	0,254
КДБ, текстурований, чистий	0,103
КДБ, пористий, з меланіном, 20хв	3,576
КДБ, пористий, чистий	0,661
N 16-20 Ом * см, текстурований, з меланіном, 30хв	0,031
N 16-20 Ом * см, текстурований, чистий	5,737

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЕКТУ

Таблиця 1. Опис ідеї стартап-проекту

<i>Зміст ідеї</i>	<i>Напрямки застосування</i>	<i>Вигоди для користувача</i>
Вбудовані у жалюзі тонкоплівкові сонячні елементи, котрі керуються зі смартфона та самі підлаштовують кут нахилу для досягнення найкращої ефективності	1. Домашнє використання – застосування в будинках, де не передбачене встановлення сонячних елементів на дахах	Оптимізація споживання електроенергії
	2. Офісне використання	Зменшення споживання електроенергії з мережі в офісі вдень

Таблиця 2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

<i>№ п/ п</i>	<i>Техніко- економічні характеристик и ідеї</i>	<i>(потенційні) товари/концепції конкурентів</i>		<i>W (слабка сторона)</i>	<i>N (нейтрал ьна сторона)</i>	<i>S (сильна сторона)</i>
		<i>Мій проект</i>	<i>SolarGaps</i>			
1.	Генерація в день	>5кВт	<4кВт			+
2.	Ціна	\$450/м ²	\$450/м ²		+	
3.	Накопичення енергії	+	-			+
4.	Робота як жалюзі	+	+		+	

Таблиця 3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

<i>№ n/n</i>	<i>Ідея проекту</i>	<i>Технології її реалізації</i>	<i>Наявність технологій</i>	<i>Доступність технологій</i>
1	Генерація е/е	Звичайна	Наявні, можна покращити	Доступні
2	Накопичен ня енергії	Додаткові батареї різної ємності	Наявна	Доступні
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: всі компоненти доступні для використання, є можливість подальшого покращення характеристик сонячних елементів, що використані в проекті, або встановлення нових батарей більшої ємності				

Таблиця 4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

<i>№ n/ n</i>	<i>Показники стану ринку (найменування)</i>	<i>Характеристика</i>
1	Кількість головних гравців, од	1-2
2	Загальний обсяг продаж, ум.од	>100 тис. Ум. од.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Наявність потрібних технологій
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Необхідні
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	20

Таблиця 5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Потреба у нестандартному рішенні для генерації електроенергії	Мешканці нових будинків або робітники в офісах	Накопичення вдень і споживання ввечері/вночі або денна економія на електроенергії	Надійність, працездатність протягом терміну служби

Таблиця 6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Зниження купівельної спроможності	Споживачі не зможуть купити продукт	Наявність на ринку декількох версій продукту з різними характеристиками
2	Конкуренція	Демпінг цін іншими виробниками	Створення нових версій продукту з додатковими функціями

Таблиця 7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Надмірний попит	Нестача продукту через дуже велике бажання покупців отримати товар	Збільшення випуску продукту шляхом залучення нових виробничих потужностей

Таблиця 8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства
1. Вказати тип конкуренції -олігополія	На ринку присутня дуже мала кількість фірм	Вивід на ринок продукту, який є ефективнішим та більш універсальним і різноманітним
2. За рівнем конкурентної боротьби -міжнаціональний	Конкуренція не обмежена кордонами однієї країни	Ведучи конкуренцію на міжнародному рівні, потрібно враховувати тенденції на ринках різних країн
3. За галузевою ознакою -внутрішньогалузева	Конкуренція проявляється в виготовленні товарів за схожими технологіями	Пошук конкретних конкурентних переваг, що дозволять займати стійкі конкурентні позиції на даному ринку
4. Конкуренція за видами товарів -товарно-видова	Конкуренція зі схожим товаром	Представлення продукту, який би найбільше задовольнив споживача
5. За характером конкурентних переваг - цінова / нецінова	Нецінова: споживач дивиться на якість, характеристики та зовнішній вигляд Цінова: для багатьох ціна є головним фактором	Головна перевага в характеристиках такого продукту, ціна співставна, але можливостей більше

ВИСНОВКИ

1. В роботі шляхом осадження з водного розчину були отримані органічно-неорганічні структури наступної конфігурації: кристалічний меланін/кремній та кристалічний меланін/пористий кремній/кремній.

2. За результатами дослідження вольт-амперних характеристик та розрахунку коефіцієнту випрямлення можна зробити висновок, що при застосуванні на кремнії n-типу меланін зменшує потенціальний бар'єр з 5-7 до 0.3-0.01, а на кремнії p-типу збільшує у 5-10 разів.

3. Найбільше збільшення діодних властивостей при застосуванні меланіну спостерігається для структур які містять додатковий шар пористого кремнію. Таким чином ці структури можна вважати найбільш ефективними для подальших досліджень та застосування у якості фотоелектричних перетворювачів

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Arvind Shah, Thin-film silicon solar cells / Arvind Shah // EPFL Press. – 2010. – Vol. 65, №2. – P. 430.
2. Алферов Ж. И. Будущее солнечной энергетики / Алферов Ж. И. // Наука и жизнь. – 2002. – Т. 28, №7. – С. 89 – 94.
3. Шпак Г. Солнечный свет в конце тоннеля / Шпак Г. // Наука в Сибири. – 2007. – №4. – С. 14 – 28.
4. Рязанов К. В. Перспективы развития солнечной энергетики / Рязанов К. В. // КАБЕЛЬ-news. – 2000. – Т. 34, №4. – С. 492 – 495.
5. Ежов В. Тенденции развития электронных технологий. Ближайшие перспективы / Ежов В. // Новая электроника России – 2009. – №4. – 11-17 с.
6. [Интернет-ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://en.wikipedia.org/wiki/Thin-film_solar_cell.
7. Chopra KL, Thin-Film Phenomena / Chopra KL // McGraw-Hill, New York. – 1969. –Vol. 552, №15. – P. 337.
8. Ma ZQ. Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell / Ma ZQ, Liu BX // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2001. – Vol. 1155, №63. – P. 339-344.
9. Narayanan KL . Photovoltaic effects of a: C/C60/Si (p-i-n) solar cell structures / Narayanan KL, Yamaguchi M // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. – 345–350 p.
10. Katz EA. Persistent internal photopolarization in C60 thin-films: proposal for a novel fullerene– based solar cells / Katz EA, Faiman D, Lyubin V. // Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002. – Vol. 131, P.1298–1301.

11. Shah A. Microcrystalline silicon and ‘micromorph’ tandem solar cells / Arvind Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 403-404. – P. 179–187.
12. Coutts TJ. Modeled performance of polycrystalline thin-film tandem solar cells / Coutts TJ, Emery KA, Ward JS // *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*. – 2002. – Vol. 354. – P. 145 – 151.
13. King RR, Karam NH. Advances in high-efficiency III–V multijunction solar cells / King RR, Ermer JH, Krut DD, Granata JE, Gillanders MS, Cavicchi BT, Karam NH // *Proceedings of the Space Power Workshop*, 2001. – Vol. 211. – P. 566 – 611.
14. Yue G. Optimization and characterization of i/p buffer layer in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells / Yue G., Yan B., Teplin C. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 255. – P. 2440 – 2444.
15. Guha S. Science and technology of amorphous silicon alloy photovoltaics / Guha S, Yang J. // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1999. – Vol. 13. – P. 2080–2085.
16. Kaiser I, Ernst K. The eta-solar cell with CuInS₂: a photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta) / Kaiser I, Ernst K, Fischer ChH, Ko“nenkamp R, Rost C, Sieber I // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2007 – Vol. 94. – P. 89–96.
17. Banu, S., Ahn. Selective thin film synthesis of copper-antimony-sulfide using hybrid ink / Banu, S., Ahn, S., S. J., Eo, Y. J., Gwak, J., and Cho // *Solar Energy A*. – 2017 – Vol. 13. – P. 556–633.
18. McCandless BE. Influence of CdS window layer on thin-film CdS/CdTe solar cell performance / McCandless BE, Hegedus SS // *Proceedings of the 22th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. – 1991 Vol. 66. – P. 967–972.
19. Kessler J. Proceedings of the 6th International Photovoltaic Science / Kessler J, Velthaus KO, Ruckh M, Laichinger R, Schock HW, Lincot D, Ortega R, Vedel J // *Engineering Conference*. – 1992 Vol. 89. – 1005 p.

20. Ramanarhan K. High efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells without intermediate buffer layer / Ramanarhan K, Wiesner H, Asher S, Niles D. // Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. – 1998. – Vol. 287. – P. 477–481.
21. Tawada T. Hydrogenated amorphous silicon carbide as a window material for high efficiency a-Si solar cells / Tawada T, Kondo M, Okamoto H, Hamakawa Y. // Solar Energy Materials. – 1982. – Vol. 66. – P. 299–315.
22. Tsu DV. Effect of hydrogen dilution on the structure of amorphous silicon alloys / Tsu DV, Chao BS, Ovshinsky SR, Guha S // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 165. – P. 1317–1319.
23. Mahan AH. Structural changes in a-Si:H film crystallinity with high dilution / Mahan AH, Yang J, Guha S, Williamson DL // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 1677–1680.
24. Brendel R. Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells: Physics and Technology / Brendel R // Wiley-VCH: Weinheim. – 2003. – Vol. 13. – P. 1556–1572.
25. Yang J. Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-junction solar cells / Yang J., Yan B, Guha S. // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 487. – P. 162 – 169.
26. Yue G. Optimization and characterization of i/p buffer layer in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells / Yue G., Yan B, Teplin C. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 2440 – 2444.
27. Ito M., Koch C. Silicon thin film solar cells deposited under 800C / Ito M., Koch C. // Thin Solid Films journal. – 2001. – Vol. 383. – P. 129–131.
28. Lord K. Light-induced increase in the open-circuit voltage of thin-film heterogeneous silicon solar cells / Lord K., Yang J, Yan B. // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, №23. – P. 3800 – 3802.
29. G. Prota. Microcrystalline silicon and ‘micromorph’ tandem solar cells / G. Prota, J. Invest. // Thin Solid Films journal. – 2002. – Vol. 403-404. – P. 179–187.

30. S. Zhang. The diphasic nc-Si/a-Si:H thin film with improved medium-range order / S. Zhang, X. Liao, Y. Xu [and others] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 188 – 191.
31. М. М. Казанин. Наноструктурированные пленки a-Si:H, полученные методом разложения силана в магнетронной камере / О. А. Голикова, М. М. Казанин, А. Н. Кузнецов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №9. – С. 1125 – 1129.
32. Wang K. AC electrical properties of nanocrystalline silicon thin films / K. Wang, H. Chen, W. Z. Shen // Physica, B. – 2003. – Vol. 336. – P. 369 – 378.
33. Teng L. H. Thin film transistors on nanocrystalline silicon directly deposited by a microwave plasma CVD / L. H. Teng, W. A. Anderson // Solid-State Electronics. – 2004. – Vol. 48. – P. 309 – 314.
34. Filonovich S. A. Hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and RF-RECVD on plastic substrates at 1500 C / Filonovich S. A., Alpium P., Rebouta L. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 2376 – 2380..
35. Kwak J. Highly and quickly stabilized p-i-n/p-i-n-type protocrystalline silicon multilayer tandem solar cells / Kwak J., Kwon S., Park S // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2002. – Vol. 92. – P. 1067 – 1070..
36. Lim K. S. Highly and rapidly stabilized protocrystalline silicon multilayer solar cells / Lim K. S., Kwak J. H., Kwon S. W. // Materials Research Society Symposium Proceedings, March 28 – April 1. – San Francisco, CA (USA), 2016. – Vol. 362. – P. 355.
37. Hüpkes J. Surface textured MF – sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin film solar cells / J. Hüpkes, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Müller, R. Drese, M. Wuttig // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – Vol. 46. – P. 3054–3060.

38. S.N. Deziderio. Thin films of synthetic melanin / S.N. Deziderio, C.A. Brunello, M.I.N. da Silva, M.A. Cotta, C.F.O. Graeff // *Non-Cryst. Solids journal* – 2004. – Vol. 634. – P. 338 – 340.
39. G.S. Lorite. Structural, electrical, electronic and optical properties of melanin films / G.S. Lorite, V.R. Coluci, M.I.N. da Silva, S.N. Dezid'erio, C.F.O. Graeff, D.S. Galvao, M.A. Cotta, J. Appl. // *Physica, B.* – 2016. – Vol. 115. – P. 67 – 85.
40. J.P. Bothma. Device-quality electrically conducting melanin thin films / J.P. Bothma, J. de Boor, U. Divakar, P.E. Schwenn, P. Meredith // *Non-Cryst. Solids journal.* – 2018. – Vol. 20. – P. 889 – 915.
41. P. Diaz. Electrochemical self-assembly of melanin films on gold / P. Diaz, Y. Gimeno, P. Carro, S. Gonzalez, P.L. Schilardi, G. Benitez, R.C. Salvarezza, A.H. Creus. // *Physica, B.* – 2005. – Vol. 31. – P. 5924-5930.
42. P.J. Gonçalves. Effects of hydrogen on the electronic properties of synthetic melanin / P.J. Gonçalves, O. Baffa Filho, C.F.O. Graeff // *Non-Cryst. Solids journal* 9. – 2006. – Vol. 15. – P. 556-611.
43. E. Kaxiras. Structural model of eumelanin / E. Kaxiras, A. Tsolakidis, G. Zonios // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 116. – P. 355-372.
44. Tsirlina, T. Growth of crystalline WSe₂ and WS₂ films on amorphous substrate by reactive (van der Waals) rheotaxy / Tsirlina, T., Cohen, S., Cohen, H., Sapir, L., Peisach, M., Tenne, R., Matthaeus, A., Tiefenbacher, S., Jaegermann, W., Ponomarev // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* - 1996, Vol. 44, P. 457–470.
45. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices / S. Oda // *Materials Science and Engineering, B.* – 2003. – Vol. 101. – P. 19 – 23.
46. Suendo V. The effects of RF plasma excitation frequency and doping gas on the deposition of polymorphous silicon thin films / V. Suendo, A. V. Kharchenko, P. Roca i Cabarrocas // *Thin Solid Films journal* – 2004. – Vol. 451 – 452. – P. 259 – 263.

47. Azeredo. Silicon nanowires with controlled sidewall profile and roughness fabricated by thin-film dewetting and metal-assisted chemical etching / Azeredo, B. P. Sadhu, J. Ma, J. Jacobs, K. Kim, J. Lee, K. Eraker, J. H. Li, X. Sinha S. Fang. // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 200. – P. 24 – 36.